

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPISTEADUSTE VALDKOND

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Liina Sepp

**REDOKSSENSITIIVSED ELEMENDID BALTI BASSEINI
EDIACARA–KAMBRIUMI SETTEKIVIMITES**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja: Peeter Somelar

Tartu 2016

Redokssensitiivsed elemendid Balti basseini Ediacara–Kambriumi settekivimites

Antud uurimustöös käsitletakse Balti basseini Ediacara ja Kambriumi settekivimite keemilist ja mineraloogilist koostist Vaikla 24 puuraugus. Töö eesmärgiks on uurida Balti basseini redokssensitiivseid elemente ja nende abil taastada sette tekke ajal valitsenud redokstingimusi settebasseinis. Selleks kasutati ICP-MS (sh REE analüüs), XRD ja erinevaid raua eraldamise meetodeid. Redokstingimuste määramiseks kasutati Th/U, V/Sc, V/Cr, Fe_T/Al, Ni/Co, DOP ja Y/Ho. Töö tulemusel võib väita, et Balti basseinis olid uuritud Ediacara setetes pigem suboksilised tingimused, mis vaheldusid oksiliste intervallidega. Seevastu Kambriumis oli vaba hapniku kogus piiratum ja setted moodustusid suboksilisete/anoksiliste tingimuste piiril.

Balti basseini, redokssensitiivsed elemendid, redokstingimused, redoksindikaatorid, raua eraldamine

P420 – Petroloogia, mineraloogia, geokeemia

Redox-sensitive elements of Ediacaran – Cambrian sediments in Baltic Basin

This study focuses on Ediacaran–Cambrian sediments in Baltic basin – it's chemical and mineralogical composition in Vaikla 24 drillcore. The main objective of this work is to analyze redox-sensitive elements in Baltic basin to reconstruct the redox conditions during the sediment precipitation. To archive the objective following methods were used: ICP-MS (including REE), XRD and iron extraction using sequential and HCl methods. Redox conditions were estimated by using the following proxies: Th/U, V/Sc, V/Cr, Fe_T/Al, Ni/Co, DOP and Y/Ho. During the Ediacaran, the basin was rather suboxic. During the Cambrian, the redox conditions were on the border of suboxic/anoxic conditions.

Baltic Basin, redox-sensitive elements, redox conditions, redox proxy, iron extraction

P420 – Petrology, mineralogy, geochemistry.

Sisukord

Sissejuhatus	4
1. Taustainfo	5
1.1. Geoloogiline taust	5
1.1.1. Baltica Ediacara ja Kambriumi paleogeograafia	7
1.2. Suured muutused maailmas	8
1.3. Redokstingimused	10
2. Materjalid ja meetodid	12
2.1. Raua eraldamine	13
2.1.1. HCl-iga raua eraldamine	14
2.1.2. ADO meetodiga raua eraldamine	14
2.2 Püritiseerumise aste (DOP)	15
3. Tulemused	16
3.1. Kogukivimi mineraloogia (XRD)	16
3.2. Kogukivimi keemia ICP-MS	17
3.3. Fe eraldamine HCl ja ADO meetodil	20
4. Arutelu	22
4.1. Raua eraldamise metoodika	22
4.2. Sideriidi geochemia	25
4.3. Raua redoksindikaatorid	25
4.4. Teised redoksindikaatorid	27
Kokkuvõte	30
Tänuavaldused	31
Summary	32
Kasutatud kirjandus	33
Lisa 1 – XRD mineraloogia tulemused	42
Lisa 2. Kogukivimi ICP-MS keemia tulemused	43
Lisa 3. Kasutatud redokselementide ja Al_2O_3 suhe	45

Sissejuhatus

Proterosoikumi ja Fanerosoikumi üleminek (~1000-500 Ma) markeerib Maa ajaloos tähtsat murrangulist perioodi, mille käigus toimusid laiaulatuslikud globaalsed muutused atmosfääris, merelistes ja maismaalistes süsteemides (Meert, 2013).

Selle ajajärgu vältel toimus Maa atmosfääri hapnikuga rikastumise viimane etapp, mille käigus kasvas hapniku sisaldus tänapäevase taseme lähedale (Och ja Shields-Zhou, 2012), toimusid globaalsed „Lumepalli“ jääajad: Gaskiersi ~582 Ma ja Fauqueri ~572 Ma (Bowring *et al.*, 2003; Hebert *et al.*, 2010), millele järgnesid lühiajalised „super-kasvuhoonekliima“ sündmused (Pierrehumbert *et al.*, 2011). Lisaks iseloomustavad seda perioodi suureamplituudilised häired süsinikuringes, millest kõige ulatuslikum oli Shuram/Wonoka sündmus (Grotzinger *et al.*, 2011; Macdonald *et al.*, 2013), kus mereliste karbonaatide $\delta^{13}\text{C}$ väärtused langesid alla -12‰ (Burns and Matter, 1993). Sel ajajärgul toimus ka bioloogilise mitmekeskisuse plahvatuslik kasv ja loomade ilmumine (Narbonne, 2005). Vaatamata nimetatud sündmuste uuritusele ja rohketele artiklitele on nende protsesside tekkemehhanismid tänaseni ebaselged (Canfield *et al.*, 2007; Spence *et al.*, 2016).

Redokssensitiivsed elemendid on keemilised elemendid, mis reageerivad keskkonna muutustele ja mille leviku abil on võimalik taastada sette tekkimise ajal valitsenud redokstingimusi (Algeo ja Maynard, 2004; Riquier *et al.*, 2005). Paleo-redokstingimuste määramiseks kasutatakse erinevaid indikaatoreid, kuid enim on leidnud kasutatust Fe, V, U, Mo, Cr, Co, Ni ja nende suhted Fe/Al, V/Cr, V/Ni, V/(V+Ni) ja püritiseerumise aste (Algeo ja Maynard, 2004; Tribovillard *et al.*, 2006; Algeo *et al.*, 2012).

Antud uurimustöö eesmärgiks on analüüsida Proterosoikumi–Fanerosoikumi ülemineku ajaperioodil tekkinud Balti Basseini setete keemilist ja mineraloogilist koostist Vaikla 24 puuraugus. Uuringus kasutatakse läbilõikes levivaid redokssensitiivseid elemente ja nende leviku trende, mis võimaldab heita valgust nende settekivimite tekke ajal valitsenud redokstingimustele settebasseinis.

1. Taustainfo

1.1. Geoloogiline taust

Eesti paikneb Ida-Euroopa kraatonil Fennoskandia kilbi lõunanõlval. Kristalse aluskorra moodustavad Eelkambriumi magmakivimid: umbes 1,7–1,9 miljardit aastat vanad amfiboliitse-granuliitse faatsiese moonde läbinud Svekofenni ookeani ääre metasseted ja –vulkaniidid. Neid kivimeid läbistavad Paleo- ja Mesoproterosoikumi 1,4–1,6 miljardit aastat vanad anorogeensed rabakivigraniitide plutoonid (Kirs *et al.*, 2009; Liivamägi *et al.*, 2015). Kristalse aluskorra pealispind ja sellel lasuvad settekivimid on kallutatud lõuna suunas (2–4 meetrit kilomeetri kohta), selle kompleksi paksused ulatuvad Põhja-Eestis 100 meetrini ja Lätis 700–1500 meetrini. Settekivimilise katte alumise osa moodustavad Neoproterosoikumi merelised Ediacara liiva- ja savikivimid ja Alam-Paleosoikumi Kambriumi savi ja aleouoliitsed kivimid (Liivamägi *et al.*, 2014; 2015).

Ediacara

Ediacara ladestu on Neoproterosoikumi noorim ladestu, mis järgneb Krüogeenile ja sellel lasub Paleosoikum. Ediacara kivimid levivad suures osas Eestis (puuduvad Edela-Eestis ja Saaremaal) ja kiilduvad välja Mõniste kerkel, kuid selle avamus on suhteliselt piiratud vöönd Põhja-Eestis. Ediacara keskmine paksus Eesti aladel on umbes 60 meetrit (maksimum 123 m), see väheneb edela suunas.

Ediacara ladestu (mõnikord ka Vendi kompleks) on regionaalselt jaotatud kolmeks kihtkonnaks – Viltšitsõ, Volõõnia ja Valdai, millest Eesti aladel on esindatud vaid Valdai, mis koosneb omakorda Redkino ja Kotlini lademetest (Mens ja Pirrus, 1986).

Redkino lademe settekivimid esinevad Ediacara levikuala põhja ja ida aladel, koosnedes peamiselt kvartsi- ja vilgurikastest liivakividest, mis vahelduvad aleuoliitsete ja kompakteeritud savi kihtidega. (Mens ja Pirrus, 1986).

Kotlini lademe setted on laialt levinud Balti paleobasseini põhjaosas, puududes vaid selle edela ja lääne osas. Lademe settekivimeid iseloomustab hallide savide vaheldumine aleuoliite ja liivakividega, mis on valdavalt ilma fossiilideta. Erandiks on savikad intervallid, mis on vetika (*Vendotaenia*) rikkad (Mens ja Pirrus, 1997b; Pirrus, 1992). Litoloogiliste tunnuste

alusel on Kotlini lade jaotatud kolmeks kihistuks – Gdov, Kotlin ja Voronka (Mens ja Pirrus 1997b).

Gdovi kihistut loetakse Kotlini lademe alumiseks osaks, mis akumulatsioon esialgselt Hilis-Valdai transgressiooni käigus üle Ida Euroopa Kraatoni loode osa ehk üle tänapäeva Eesti, Läti ja Leningraadi regiooni läänepoolsete alade (Mens ja Pirrus, 1997b). Kihistu koosneb erivärvilistest madala küpsusega ja halvasti sorteeritud liivakividest (Pirrus, 1970; Mens ja Pirrus, 1997b). Kotlini kihistu koosneb lamineeritud hallist savikivimist, kuhu on sisse toodud heledat väga hästi sorteeritud liivakivimeid või aleuroliite. Voronka kihistu koosneb siliklastilistest kivimitest, mis esindab ühte ülespoole jämenevast tsüklilist argilliitsetest kivimitest kuni hästi sorteeritud peeneteralise kvarts-liivakivini. Kohati lasuvad Voronka setted Kotlini kihistu murenemiskoorikul (Mens ja Pirrus, 1997b).

Kambrium

Kambriumi ladestu markeerib Paleosoikumi ja Fanerosoikumi piiri. See lasub põiksusega Ediacaral Eesti idaosas ning läänes aluskorral ja sellel lasub Ordoviitsium. Kambriumi leviala on üle terve Eesti, kuid see paljandub vaid Põhja-Eestis, kus Balti-Laadoga klint markeerib avamuse piiri. Kambrium jaguneb neljaks ladestikuks: Terreneuve, Teine, Kolmas ja Furong.

Rovno ja Lontova lademed esindavad kahte transgressiivset-regressiivset normaalmerelist tsüklit, mis koosnevad alumises osas liivakividest veeriserikkate vahekihtidega, üleval pool terasuurus väheneb ja sete muutub peeneteraliseks saviks, kuid kõige ülemises osas tera suurus jämeneb (Rozanov ja Lydka, 1987). Rovno lademe kivimid esinevad ainult Balti paleobasseini kaguosas (Ida-Läti ja Ida-Leedu), kuid Lontova lade on laiemal levikuga ning peegeldab üldist basseini transgressiooni.

Kambriumi alumise osa savikad setted levivad peamiselt basseini põhja- ja idaosas. Need on tuntud Kambriumi sinisavina, mis avanevad basseini põhjaosas Balti-Laadoga klindil ja sette mattumise paksus suureneb lõunas. Selle paksus varieerub suuresti: 60–100 m põhjaosas kuni 200 meetrini IEK idaosas Moskva sünekliisis (Rozanov ja Lydka, 1987). Stratigraafiliselt esineb sinisavi Lontova ja Dominopoli lademetes ehk Voosi ja Lontova kihistutest algusest Lükati kihistu lõpuni (Mens ja Pirrus, 1997b).

Lontova kihistu koosneb peamiselt peeneteralistest tsementeerumata savidest, mille paksused jäävad 15–72 meetri vahele, esindades maksimaalset transgressiivset seeriat, mis moodustab enamiku sinisavist (Mens ja Pirrus, 1997a). Kõige savikamad osad on litoloogiliselt defineeritud kui Mahu ja Kestla kihid. Aleuoliitsed savid alumises Sämi ja ülemises Tammeneeme kihis markeerivad vastavalt transgressiooni algust ning regressiooni lõppu (Mens ja Pirrus, 1997a).

Dominopoli lade koosneb kolmest kihist – Sõru, Lükati ja Tiskre. Ladet iseloomustavad siliklastilised kivimid, peamiselt liivakivid. Kõige laiem levikuga on Lükati kiht, mis koosneb rohekas-hallidest argilliitidest ja peeneteralistest savidest (Mens ja Pirrus, 1997a).

1.1.1. Baltica Ediacara ja Kambriumi paleogeograafia

Ediacara ja Kambriumi paleogeograafia on olnud vastuoluline ja pakkunud teadlastele peamurdmist viimase paarikümne aasta jooksul (Meert *et al.*, 1993, Popov *et al.*, 2002; Pisarevsky *et al.*, 2008; McCausland *et al.*, 2011). Baltika mandri paleomagnetilised andmed muudab problemaatiliseks asjaolu, et sama vanuseliste kivimite analüüsid paigutavad Baltika väga erinevatele paleogeograafilistele positsioonidele (Meert, 2014) ning Ediacara-Ordoviitsiumi kivimite analüüside tulemused pärinevad ainult kolmest ajaintervallist ~610 Ma, 550 Ma ja 500 Ma (Meert, 2014). Kõik usaldusväärsed geomagnetilised andmed on näidatud tabelis 1.

Tabel 1. Baltika Ediacara–Ordoviitsiumi paleomagnetilised andmed

Kivim	Vanus	Allikas
Egersundi daikid	616± 3 Ma	Walderhaug <i>et al.</i> , 2007
Zigani formatsioon	547,6 ± 3,8 Ma	Levashova <i>et al.</i> , 2013
Verkhovina settekivimid	550,2 ± 4,6; 550 ± 5,3 Ma	Popov <i>et al.</i> , 2005
Winter coast setted	555 ± 3 Ma	Popov <i>et al.</i> , 2002
Zolotica settekivimid	550,2 ± 4,6 Ma, 550 ± 5,3 Ma	Iglesia Llanos <i>et al.</i> , 2005

Cher-Nokamenskay grupi sette kivimid	557 ± 13 Ma	Fedorova et al., 2014
Basu formatsioon	~560 Ma	Levashova <i>et al.</i> , 2015
Kurgashlya, Bakeevo ja Krivava Luka formatsioonid	560 – 570 Ma	Lubnina <i>et al.</i> , 2014

Kõik need paleomagnetilised andmed paigutavad Baltika madalatest kuni ekvatoriaalsetele laiuskraadidele. Seevastu Kambriumi ja Kesk-Ordoviitsiumi andmed Narva lubjakividest (Khramov ja Iosifidi, 2009) ja Peterburi lubjakividest (Smethurst *et al.*, 1998) paigutavad Baltika kõrgetele laiuskraadidele.

Ediacara alguseks (~635Ma) oli Rodinia hiidmandri lagunemine jõudnud lõppstaadiumisse ja 580 Ma-ks oli Baltikast saanud iseseisev kontinent, kui Laurentia ja Baltika vahel avanes Iapetuse ookean (Meert, 2014).

Viimaste andmete põhjal ületas Baltika lõunapooluse piirkonna vahemikus 615 Ma kuni 600 Ma ning sealt liikus edasi ekvaatorile/madalatele laiuskraadidele (550Ma) (Klein *et al.*, 2015) ja sealt tagasi lõunapooluse suunas kõrgetele laiuskraadidele (~500) (Meert, 2014).

1.2. Suured muutused maailmas

Varajase Maa atmosfääri astmeline hapnikuga rikastumine on markeeritud kahe olulise perioodiga, millest esimesed suured muutused toimusid Arhaikumi–Proterosoikumi üleminekul ~2.8–1.9 Ga. Seda perioodi iseloomustab kiire kontinentaalse maakoore kasvamine, millele järgnes intensiivne murenemine, suured muutused kliimas, merevee ja atmosfääri koostises (Melezhik *et al.*, 2005; Holland, 2006). Kõigi nende sündmuste koosmõjul saavutas Maa atmosfäär tänapäevale ligilähedase hapniku sisalduse ~2.3 Ga tagasi (Holland, 2006). See sündmus on tuntud kui Suur Hapnikusündmus (*Great oxydation event*).

Teiseks perioodiks on Proterosoikumi–Fanerozoikumi üleminek ~1.0–0.5 Ga tagasi, mille käigus toimus atmosfääri lõplik hapnikuga rikastumine, eukariootide plahvatuslik

mitmekesisuse kasv ja loomse elu ilmumine: vanimad loomade fosiilid (~570 Ma) on teada just sellest perioodist (Narbonne ja Gehling, 2003).

Neoproterosoikumi üheks oluliseks ja siiaamaani ilma selge ja ühekülgse põhjendusega sündmuseks on anomaalne globaalne $\delta^{13}\text{C}$ süsiniku isotoopkoostise muutus positiivsest (~5‰) negatiivseks (alla -12 ‰) (Guerroue *et al.*, 2006; Macdonald *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2015). Seda Ediacaras ~635-541 Ma tagasi toimunud ekstreemset süsiniku isotoopkoostise muutust tuntakse kui Shuram/Wonoka sündmust (Le Guerroue *et al.*, 2006; Lee *et al.*, 2015).

Tunnistust selle kohta, et tegemist oli globaalse sündmusega annavad praktiliselt kõigil kontinentidel karbonaatsetes kivimites registreeritud $\delta^{13}\text{C}$ isotoopide drastiline muutus negatiivseks (Guerroue *et al.*, 2006). Shuram/Wonoka sündmuse lõpuks loetakse $\delta^{13}\text{C}$ negatiivsete väärtuste sub-lineaarset taastumist positiivseks (Fike *et al.*, 2006; Le Guerroué *et al.*, 2006). Selle ekskursiooni lõppu on kasutatud ka teiste Ediacara läbilõigetega korreleerimiseks, kuid selle muudab problemaatiliseks limiteeritud $\delta^{13}\text{C}$ andmete olemasolu ja sageli on läbilõiked tükeldatud katkestuspindadega, seega pole enamjaolt süsiniku isotoopkoostise muutus täies ulatuses jälgitav.

Kuigi Shuram/Wonoka sündmust on laialdaselt uuritud, ei ole siiski selle toimumise põhjus/põhjused selged. Enamikku Neoproterosoikumi negatiivsete $\delta^{13}\text{C}$ väärtuste trende on seostatud globaalsete jäätumistega nagu Sturiani ~720 Ma ja Marinoani ~635 Ma või vähem ulatusliku Gaskiersi jäätumisega ~582 Ma, kuid Shuram/Wonoka sündmust pole suudetud siduda ühegi teadaoleva jäätumisega (Pierrehumbert *et al.*, 2011). Veel on välja pakutud erinevaid hüpoteese selgitamaks Shuram/Wonoka sündmust: süvaookeanis lahustunud orgaanilise süsiniku reservuaari oksüdeerumine (Rothman *et al.*, 2003; Fike *et al.*, 2006), suur metaani vabanemine metaan hüdraatidest (Bjerrum ja Canfield, 2011) või hoopis diageneetiline fenomen (Derry, 2010). Need hüpoteesid pole mitmetel põhjustel leidnud poolehoidu (Pierrehumbert *et al.*, 2011).

Shuram/Wonoka sündmuse toimumise põhjuseid võib olla mitmeid, kuid selge on see, et süvaookeani hapnikuga rikastumine mängis olulist rolli süsinikuringe häiretes (Och ja Shields-Zhou, 2012).

1.3. Redokstingimused

Redokstingimused ja nende uurimine annab informatsiooni merelistes keskkondades oksüdeeruvate elementide suhtelise leviku kohta, mida kontrollivad settimine, diageenees ja biokeemilised protsessid. Paleo-redokstingimuste määramine tähendab tüüpiliselt oksüdeeruvate ja redutseerivate tingimuste eristamist (Tribovillard *et al.*, 2006). Antud uurimustöös kasutatakse redoksskaalat: oksiline-suboksiline-anoksiline (Tabel 1; Tyson ja Pearson, 1991).

Tabel 2. Redokstingimuste klassifikatsioon settekeskkondades (Tyson ja Pearson, 1991 järgi). Antud hapniku sisaldused kehtivad tänapäevase ookeani põhjalähedase vee korral.

Redoksklass	Oksia	Suboksia	Anoksia (vaba H ₂ S puudub)	Euksiinia (vaba H ₂ S veesambas)
O ₂ sisaldus süvavees (ml O ₂ /l H ₂ O)	[O ₂] > 2	2 > [O ₂] > 0,2	[O ₂] < 0,2	[O ₂] = 0

Anoksilised tingimused võivad olla sulfiitsed või mitte-sulfiitsed. Juhul kui merevees esineb vesiniksulfiidi (H₂S), siis nimetatakse seda euksiiniliseks. Euksiinilised tingimused on omased poolsuletud basseinodele nagu näiteks Must meri või Cariaco süvik Kariibi meres (Tribovillard *et al.*, 2009).

Suboksilist keskkonda kirjeldab madal, isegi nullilähedane hapniku sisaldus ja H₂S paiknemine sette pooriruumis allpool merevee ja sette kontakti (Tribovillard *et al.*, 2006).

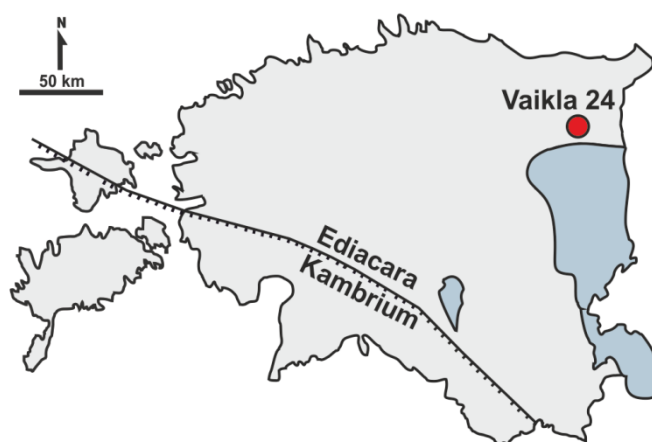
Oksilistes tingimustes saavad organismid kasutada vaba hapnikku metabolismiks. Kui lahustunud hapnik merevees hakkab ammenduma, kasutavad bakterid elutegevuseks sekundaarseid oksüdeeruvaid varusid näiteks nitraate, Fe, Mg oksiide/oksuühidraate või sulfaate (Tribovillard *et al.*, 2008).

Juhul kui O₂ nõudlus ületab olemasoleva O₂ sisaldused, võivad tekkida settes või sette-merevee piiril hapnikuvaesed või lõpuks anoksilised tingimused. Merevees võib anoksia tekkida ka seisvas vees või ebapiisava tsirkulatsiooniga tingimustes, kus O₂ varude uuenemine on piiratud või orgaaniline aines tarbib hapnikku kiiremini. Sama kehtib ka setete

puhul, kuid siinkohal mõjutab O₂ tsirkulatsiooni sette koostis (savi või liiv), tekstuur (peene- või jämedateraline) ja bioturbatsioon. (Tribovillard *et al.*, 2006).

2. Materjalid ja meetodid

Töö aluseks olevad proovid on kogutud puuraugust Vaikla 24 (Joonis 1). Vaikla 24 puurauk asub Kirde-Eestis Ida-Virumaal Iisaku vallas (59.072260 N; 27.372590 E) ja see avab läbilõike Proterosoikumist Ordoviitsiumini. Puuraugu sügavuseks on 300 meetrit. Nimetatud puuraugus on hästi esindatud Ediacara ja Kambriumi kivimid, mille paljanduvus on Eesti aladel piiratud.



Joonis 1. Vaikla 24 puuraugu asukoht ja Ediacara leviku piir.

Antud läbilõikest prooviti Ediacara ja Kambriumi sette kivimeid, kokku kasutati 102 proovi (Lisa 1) sügavusvahemikust 146,5 m kuni 299,5 m. Stratigraafiliselt on läbilõikes esindatud kivimid Ediacara ladestust kuni Kambriumi Teise ladestiku alguseni.

Kogukivimi mineraloogilise koostise määramiseks kasutati röntgendifraktsioon meetodit (XRD). Proovide analüüsimiseks valmistati proovidest orienteerumata kogukivimi pulberpreparaadid terasalustele. Proovid mõõdeti Tartu Ülikooli geokeemia tuumiklaboris Bruker D8 Advance difraktomeetriga kasutades Ni-filtreeritud CuK α kiirgust, mõõtmisvahemikku 3-75 kraadi 2 θ . Kvantitatiivne kogukivimi mineraloogiline koostis määrati programmiga Siroquant-3, mis põhineb kogudifraktogrammi Rietveld'i analüüsil (Taylor, 1991).

XRD-mineraloogia tulemustele toetudes, valiti välja 30 proovi, millest tehti kogukivimi keemia analüüsid ACME Analüütilistes Laboratooris Kanadas (ICP-OES-MS), kus määrati ka REE sisaldused.

Raua eraldamiseks kasutati TÜ Geoloogia osakonna induktiiv-sidestatud plasma massspektomeetrit (ICP-MS) Agilent 8800x. Raua sisaldus määrati massil 56, kasutades kollisioonirakus heeliumi voolukiirusel 6 l/m, diskrimineerival pingel 6V ning loendusajaga 50 ms. Sisestandardina kasutati Germaaniumit, mis lisati *online* mõõtmise käigus.

2.1. Raua eraldamine

Reaktiivse raua (Fe_{HR}) eraldamiseks kasutati kahte levinud meetodit: HCl meetodit või mitut üksteisele järgnevat eraldamist, kus iga sammuga eemaldatakse raud erinevatest mineraalsetest faasidest. Eraldamiseks kasutatakse Na–atsetaati, Na–dithioniiti ja ammoonium oksalaati. Edaspidi nimetatakse mitmeetapilist eraldamist ADO meetodiks. Milliseid faase on võimalik kahe meetodiga eraldada, on näidatud tabelis 2.

Tabel 2. Kõrge reaktiivsusega raua eraldamine HCl ja ADO meetoditega

Meetod	Karbonaatne raud	Oksiidne (Fe oksiidid/hüdroksiidid va. magnetiit)	Magnetiit	Halvasti reageeriv silikaatne raud
ADO	Na – atsetaat	Na – dithioniit	Ammoonium oksalaat	–
HCl	HCl keetmine 1 minut või külm HCl			

2.1.1. HCl-iga raua eraldamine

Analüüsideks kasutati 0,1 g proovi, millele valati 5,0 ml kontsentreeritud HCl-i lahust ning kuumutati 1 minut (Stookey, 1970). Proovid jahtutati ja lisati 20 ml 2%-list HNO_3 lahust. Lahusest filtreeriti 10 ml vedelikku, millest tehti 1:5000 kordne lahjendus ICP-MS mõõtmiste jaoks.

Esialgsete tulemuste hulgas eristusid selgelt neli kõrge kogu raua sisaldusega proovi, mille puhul HCl meetodil saadud raua sisaldused jäid ebaharilikult madalaks. Nendest proovidest tehti kordusmõõtmised, kus ühe minutilise HCl-iga keetmise asemel hoiti proove suletult toatemperatuuril kontsentreeritud HCl-i lahuses 28 tundi.

2.1.2. ADO meetodiga raua eraldamine

ADO meetodiga raua eraldamiseks kasutati 3 erinevat etappi, et üles lahustada kindlad raua faasid – karbonaatne raud, oksiidne raud ja magnetiitne raud. Analüüsideks kasutati 0,1 grammi proovi ja eraldamised teostati 60 ml tsentrifuugi topsides. Iga eraldamise järel proovid tsentrifuugiti ja filtreeriti 4 ml lahust. Iga eraldamise samm tehti läbi ka puhta lahusega, et saada lahuste maatriks.

Karbonaatse raua [sideriit FeCO_3 , ankeriit $\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$] lahustamiseks (Tessier *et al.*, 1979), kasutati naatrium atsetaati (CH_3COONa). Selleks lisati proovile 50 ml 1 M naatrium atsetaadi lahust [pH 4,5, mis saavutati etanhappe (CH_3COOH) lisamisega]. Eraldamine teostati 50°C juurde reguleeritud ahjus, kus proove hoiti 48 tundi (Poulton ja Canfield, 2005).

Teise sammuna kasutati naatrium dithioniiti, et eraldada raua oksiide (hematiit Fe_2O_3 , götiit FeOOH) (Poulton ja Canfield, 2005). Proovile valati 45 ml 0,3 M naatrium tsitraadi ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lahust ja 5 ml 1 M naatrium bikarbonaadi (NaHCO_3) lahust. Seejärel pandi proovid 80°C vee vanni. Kui proovid olid saavutanud temperatuuri 70°C lisati igasse proovi 1 g naatrium dithioniiti ja segati poole tunni vältel, seejärel korrati protseduuri (Mehra ja Jackson, 1960).

Viimaseks sammuks oli magnetiidist (Fe_3O_4) raua eraldamine, milleks valmistati 0,2 M ammoonium oksalaadi $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ lahust, mille pH puhverdati 3,0-ni lisades sinna oksaalhapet ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Poulton ja Canfield, 2005; Reinhard *et al.*, 2012). Tsentrifuugi topsid kaeti fooliumiga ja lisati 60 ml ammoonium oksalaadi lahust, sest oksalaadi eraldamine on valgustundlik. Proove segati 12-16 tundi elektrilise loksutajaga (Soil Survey Laboratory, 1992).

Kõigist võetud lahustest tehti 1:500 kordne lahjendus ja sellest teostati ICP-MS mõõtmine.

2.2 Püritiseerumise aste (DOP)

DOP (*Degree of pyritisation*) ehk püritiseerumise aste (Raiswell *et al.*, 1988) on defineeritud kui:

$$\text{DOP} = \frac{\text{Fe}_{\text{PY}}}{\text{Fe}_{\text{PY}} + \text{Fe}_{\text{HCl}}},$$

kus Fe_{HCl} on eraldatud proovi keetmisel 1 minuti jooksul kontsentreeritud HCl-is, mis lahustab raua hematiidist, limoniidist, götiidist ja kloriidist (Berner, 1970). Fe_{PY} leitakse arvutuslikult lahutades kogu raua sisaldusest (mis on määratud ICP-MS või XRF-ga kogukivimi proovidest) kontsentreeritud HCl-iga keetmisel eraldunud raua koguse, siinkohal eeldatakse, et kõik HCl-iga mitte reageerinud raud on püriitses faasis ning proovides puudub mittereaktiivne raud (Fe_{U}).

3. Tulemused

3.1. Kogukivimi mineraloogia (XRD)

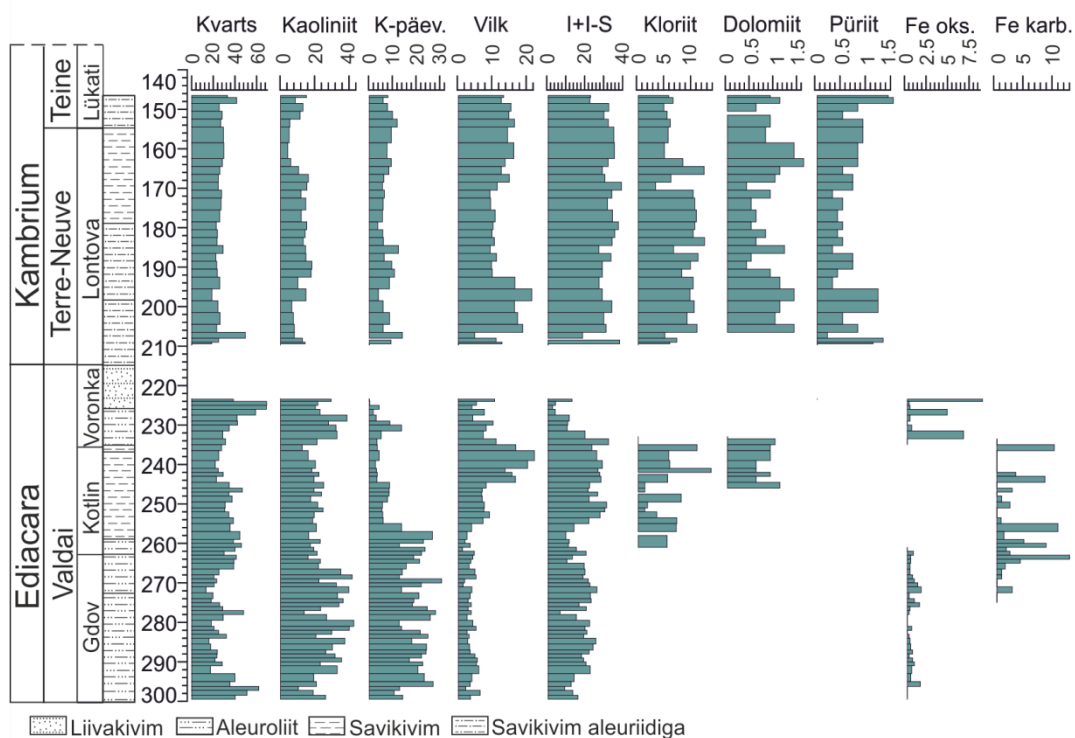
Analüüsitud proovide kogukivimi mineraloogia tulemused on näidatud lisas 1 ja joonisel 2.

Kogukivimi mineraloogia põhjal on domineerivateks faasideks kvarts (13–69 wt%, keskmiselt 31 wt%), K-päevakivi (30,4–0,2 wt% keskmiselt 12,02 wt%), kaoliniit (44,1–4,2 wt% keskmiselt 22,19 wt%), vilk (22–0,7 wt%, keskmiselt 8,36 wt%), illiit ja illiit-smektiit (38,5–2,3 wt% keskmiselt 21,12 wt%). Eelpool nimetatud mineraalid esinesid kõigis analüüsitud proovides.

Lisaks domineerivatele mineraalidele esines kõigis proovides ka anataas, mille sisaldused jäid alla 2%. Savimineraalidest on lisaks kaoliniidile, illiidile ja illiit-smektiidile esindatud ka kloriit. Profiili ülemises osas kuni 210 meetrini on kloriit kõigis proovides (12,1–3,2 wt%), kuid profiili alumises osas muutusid sisaldused madalamaks (erandiks proovid R24–224 13,4 wt% ja R-24–218 10,8 wt%) või puudus mineraal üldse. Samaselt kloriidile esines profiili ülemises osas dolomiiti (~1 wt%), mille leviku intervall lõppes 205,5 meetri peal, kuid ilmus uuesti sügavusel 234,5 m–245,5 m.

Raua karbonaadid on esindatud sideriidi ja ankeriidina, mille leviku intervall on 235,5–272,5 m; mis langeb stratigraafiliselt Kotlini ja Gdovi kihistutesse. Maksimaalselt on raua karbonaate 6,2 wt%. Teiseks rauda sisaldavaks faasiks on püriit (1,5–0,3 wt%), mis levib läbilõike ülemises osas kuni sügavuseni 210,5 m; mis markeerib ka Ediacara–Kambriumi piiri. Raua oksiidsed vormid hematiti ja götiiti levivad läbilõike keskel, sügavuses 222,5–233,5 m ja vahemikus 262,5–295,5 m. Hematiidi sisaldused jäävad vahemikku 10,3–0,2 wt% ja götiit levib üksikutes proovides vahemikus 223,5 m–233,5 m, selle väärtused on vahemikus 3,1 kuni 12,8 wt%.

Lisaks eelpool mainitud mineraalidele leidub kolmes proovis apatiiti 1–10,5 wt% ning vahemikus 193,5–207,5 m kaltsiiti mille sisaldused jäävad alla 0,6 wt%.



Joonis 2. Kogukivimi XRD-mineraloogia tulemused. I+I-S - illite + illite-smectite; K-päev. - K-päevakivi; Fe oks. - Fe hematit + götiit; Fe karb. - Sideriit + ankeriit.

3.2. Kogukivimi keemia ICP-MS

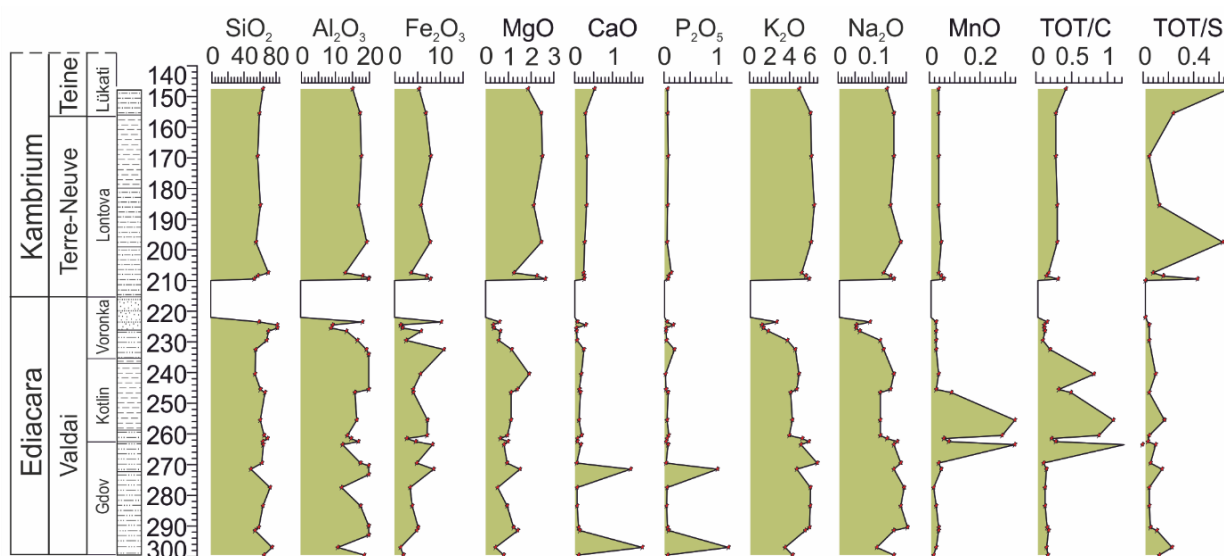
Uuritud proovide põhioksiidide koostis langeb kokku kogukivimi mineraloogiaga ja järgib sarnaseid trende vaata lisa 2 ja joonised 2 ja 3. Antud lõigus on välja toodud ainult töös kasutatud redokssensitiivsed elemendid ja nende suhted.

Põhioksiidid

Al_2O_3 sisaldused uuritud proovides varieeruvad 8,95–23,39 wt%, sisaldused ulatuvad üle 20 wt% proovides sügavustel 209,5 m; 240,5 m; 271,5 m ja 291,5 m; alla 10 wt% jäävad Al_2O_3 kontsentratsioonid proovides 224,5 m ja 225,5 m.

Fe_2O_3 sisaldused jäävad vahemikku 1,31–10,86 wt%. Kõige kõrgemad raua sisaldused on proovides R-24-206 ja R-24-215, vastavalt 10,29 ja 10,86 wt%. Alla 2 wt% on raud(III)oksiidi proovides R-24-207, R-24-208, R-24-278 ja R-24-281.

Cr₂O₃ sisaldused jäävad kõigis proovides alla 0,02 wt% (Joonis 3).



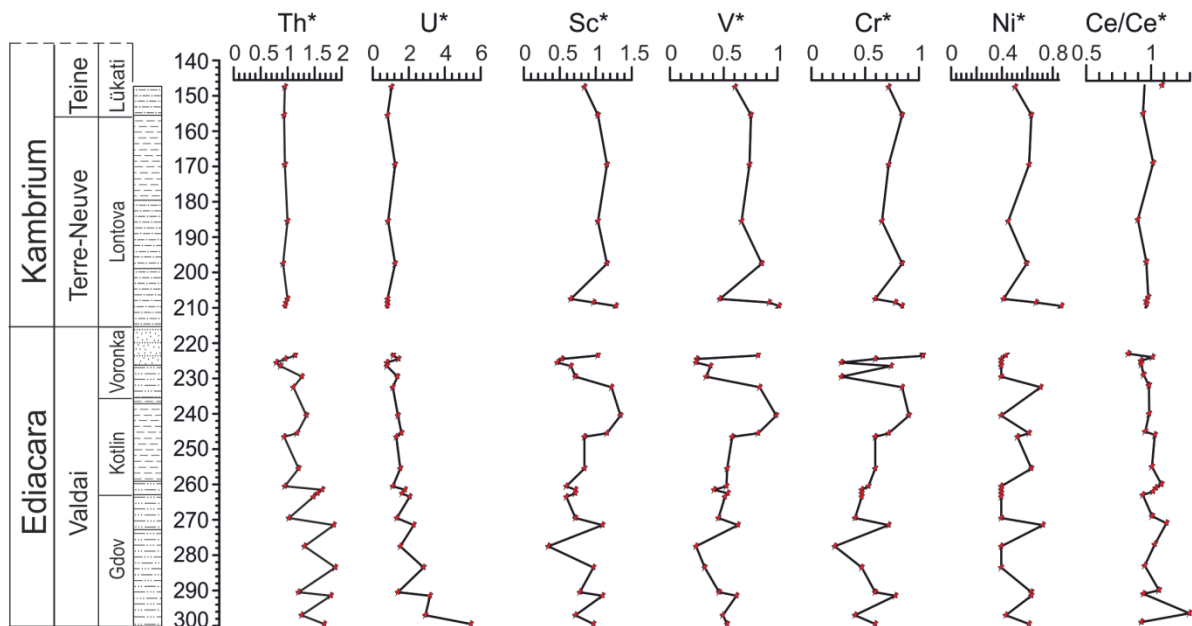
Joonis 3. Kogukivimi ICP-MS põhi oksiidide ja üld C ja S tulemused. (Vt. litotulba legendi joonis 2).

Jälgelemendid

Nikli (Ni) sisaldused jäävad 46 ja 20 ppm vahele, kõige suurem on see proovis R-24-203. Koobalti (Co) sisaldused varieeruvad 2,9 – 32,6 ppm. Kõige madalamad sisaldused on proovides R-24-207 ja R-24-208, ~2,9 ppm. Üle 25 ppm on Co proovides R-24-203, R-24-223, R-24-254, R-24-274 ja R-24-278, kus need ulatuvad kuni 32,6 ppm-ini. Vanaadiumi (V) sisaldused proovides jäävad 33 ja 144 ppm vahel. Üle 120 ppm jäävad V sisaldused proovides R-24-191, R-24-202, R-24-203, R-24-215 ja R-24-223. Tooriumi (Th) sisaldused on proovides 13-20 ppm, kõrgemad on need proovides R-24-244, R-24-245, R-24-246, R-24-254, R-24-266, R-24-274 ja R-24-281, kus need ulatuvad kuni 27,2 ppm-ini. Kõige madalam on sisaldus proovis R-24-208 (11,3 ppm). Uraani (U) sisaldused on enamikes proovides 3-5 ppm. Alla 3 ppm on U proovides R-24-149, R-24-179, R-24-201–R-24-203, R-24-208, R-24-209, langedes kuni 2,2 ppm-ini. Üle 5 ppm on U proovides R-24-244, R-24-246, R-24-254, R-24-266, R-24-274 ja R-24-281, kus sisaldused jäävad alla 10 ppm. Erandiks on proovi R-24-281, kus U sisaldus ulatub 16,6 ppm.

Ütriumi (Y) sisaldused ulatuvad kuni 72,6 ppm-ini proovis R-24-278 ja kõige madalam on proovis R-24-203, kus see on 24,1 ppm. Tseeriumi (Ce) sisaldused on enamikes proovides 90–150 ppm vahemikus. Madalamad sisaldused on proovides R-24-141, R-24-191, R-24-208

ja R-24-209, kus need ulatuvad kuni 75,2 ppm-ini. Proovides R-24-238, R-24-244, R-24-254 ja R-24-278, jäävad Ce sisaldused vahemikku 150–200 ppm, kuid proovis R-24-254 ulatub sisaldus 320,7 ppm-ini (Joonis 4 ja Lisa 2).

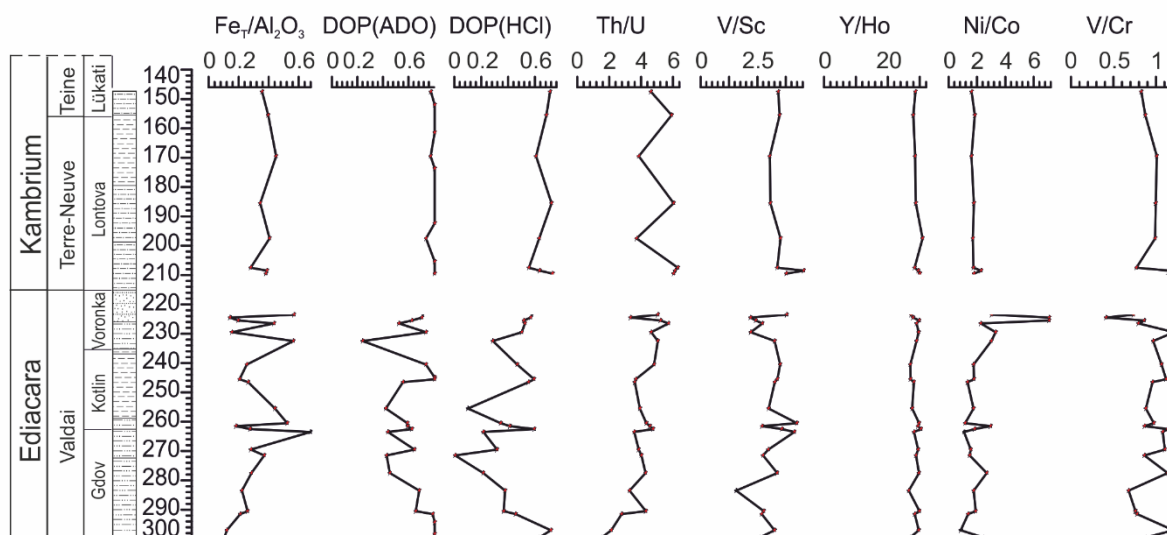


Joonis 4. Töös kasutatud redokssensitiivsed elemendid (Normaliseeritud PAAS-ile, Taylor ja McLennan, 1985 järgi). Ce/Ce* PAAS-i ja analüüsitud proovide Ce aritmeetiline keskmine. (Vt. Litotulba legendi joonis 2 all)

Redoksindikaatorid

Töös kasutati redoksindikaatoritena järgmisi suhteid:

- Th/U suhe varieerub 1,44 kuni 6,2, jäädes enamjaolt vahemikku 3-5. Profiili alumises osas, viimased 15m, muutuvad U/Th suhte väärtused madalamaks 3-1,45. Kõik kõrgemad väärtused jäävad Kambriumi kivimitesse, jäädes 4-5 vahele (Joonis 5).
- V/Sc suhe varieerub 3 kuni 8,93 jäädes enamasti vahemikku 5-7. Kambriumi settekivimites on V/Sc suhe vahemikus 5,9 kuni 8,9 ja Ediacara settekivimites 3-7,4 (Joonis 5).
- Ni/Co suhe varieerub 6,90st kuni 0,67ni, üldiselt on see vahemikus 1,3 kuni 2,5. Kõrgemad Ni/Co suhted jäävad Ediacara Voronka settekivimitesse sügavustel 223,5 kuni 229,5 m, kus väärtused jäävad vahemikku 2,08 kuni 6,80 (Joonis 5)



Joonis 5. Redokstingimuste hindamiseks kasutatud elementide suhted. (Vt: Litotulba legend joonis 2 all).

3.3. Fe eraldamine HCl ja ADO meetodil

Uuritud proovide HCl ja ADO meetoditega eraldatud raua sisaldused on näidatud tabelis 3 ja joonisel 6. Erinevate meetoditega eraldatud raua sisaldused on näidatud alati oksiidses vormis wt%-s.

ADO meetodiga eraldatud raua sisaldused varieerusid 0,24 kuni 10,68 wt%-ni. ADO meetodi tulemused on kooskõlas kogukivimi mineraloogia tulemustega (Joonis 2) ja ICP-MS määratud koguraua (Joonis 3) tulemustega.

HCl meetodiga analüüsitud raua sisaldused varieerusid 0,38 kuni 6,76 wt%-ni. Võrreldes ADO meetodit HCl meetodiga on Fe sisaldused HCl meetodiga valdavalt suuremad (keskmiselt 0,8 wt%) või sarnased (erinevus alla 0,2 wt%). Eranditeks olid neli proovi, kus esialgsete tulemuste põhjal jäid Fe sisaldused madalamaks kui ADO meetodiga (Tabel 3). Nendest proovidest tehti kordusmõõtmised külma HCl-iga. Tulemuseks olid oluliselt kõrgemad lahustunud Fe sisaldused (Tabel 3).

Tabel 3. ADO ja HCl meetodiga eraldatud raua sisaldused (ac – Na-atsetaat, dith – Na-dithioniit, am – ammoonium oksalaat).

Proovi nimi	Sügavus (m)	Fe ₂ O ₃ (kogu), wt%	Fe ₂ O ₃ (ac), wt%	Fe ₂ O ₃ (dith), wt%	Fe ₂ O ₃ (am), wt%	Fe ₂ O ₃ (ADO), wt%	Fe ₂ O ₃ (HCl, kuum), wt %	Fe ₂ O ₃ (HCl, külm), wt %
R-24 -141	147,5	5,41	0,46	0,39	0,40	1,24	1,60	
R-24-149	155,5	6,89	0,30	0,68	0,23	1,22	2,22	
R-24-163	169,5	7,98	0,28	1,37	0,20	1,85	3,18	
R-24-179	185,5	5,83	0,25	0,30	0,09	0,64	1,66	
R-24-191	197,5	7,84	0,56	1,12	0,42	2,10	2,95	
R-24-201	207,5	3,66	0,29	0,22	0,16	0,67	1,66	
R-24-202	208,5	7,04	0,42	0,16	0,52	1,10	2,63	
R-24-203	209,5	7,92	0,53	0,25	0,59	1,37	2,19	
R-24-206	223,5	10,29	0,06	10,57	0,05	10,68	6,76	11,11
R-24-207	224,5	1,33	0,09	0,22	0,09	0,40	0,58	
R-24-208	225,5	1,75	0,09	0,51	0,06	0,66	0,86	
R-24-209	226,5	5,85	0,18	2,34	0,29	2,80	2,82	
R-24-212	229,5	2,57	0,20	0,15	0,33	0,69	1,30	
R-24-215	232,5	10,86	0,13	7,97	0,19	8,29	5,82	7,82
R-24-223	240,5	5,72	0,56	0,16	0,81	1,54	3,08	
R-24-228	245,5	4,10	0,32	0,14	0,32	0,78	1,70	
R-24-229	246,5	4,17	0,75	0,14	0,98	1,87	1,90	
R-24-238	255,5	7,25	2,96	0,41	0,84	4,22	4,40	6,56
R-24-243	260,5	7,16	1,10	0,46	1,40	2,96	4,74	
R-24-244	261,5	2,69	0,51	0,18	0,41	1,10	1,60	
R-24-245	262,5	4,66	0,62	0,58	0,56	1,76	1,92	
R-24-246	263,5	8,34	2,48	0,27	1,97	4,72	6,59	
R-24-252	269,5	4,92	0,33	0,92	0,51	1,76	3,39	
R-24-254	271,5	8,59	0,90	1,89	2,16	4,95	5,36	8,65
R-24-260	277,5	3,42	0,49	0,35	1,04	1,88	2,71	
R-24-266	283,5	3,89	0,36	0,31	0,58	1,25	2,45	
R-24-273	290,5	5,20	0,41	0,81	0,59	1,81	3,32	
R-24-274	291,5	4,90	0,36	0,42	0,27	1,05	2,70	
R-24-278	297	1,31	0,08	0,05	0,11	0,24	0,38	
R-24-281	299,5	1,96	0,08	0,26	0,08	0,42	0,73	

4. Arutelu

4.1. Raua eraldamise metoodika

Setete ja settekivimite reaktiivse raua (Fe_{HR}) kogus ja Fe liigitamine võib anda olulist informatsiooni settekeskonna redokstingimuste kohta. Kogu Fe_{HR} koosneb mineraalsetest faasidest, mis omavad reageerimispotentsiaali lahustunud H_2S -iga koos rauaga, mis on juba reageerinud (püriit FeS_2). Nende mineraalide hulka kuuluvad raua karbonaadid (sideriit, ankeriit), kristalsed Fe oksiidid (hematiit, götiit) ja magnetiit. Nendest faasidest raua eraldamiseks kasutatakse kahte põhilist meetodit: HCl ja ADO meetodit (Reinhard *et al.*, 2012).

Kuigi mõlemad meetodid on väga laialdaselt kasutuses, esineb mõlema meetodi puhul miinuseid. Kahe meetodi põhiliseks erinevus seisneb faasides, millest rauda eraldatakse. ADO meetodiga on võimalik paralleelselt määrata rauda Fe karbonaatides ja Fe oksiidides, kuid erinevalt HCl meetodist ei lahusta antud meetod rauda Fe rikastest vähe reaktiivsetest trioktaeedrilistest kihtsilikaatidest (Poulton ja Canfield, 2005). Lisaks lahustab HCl meetod Fe ka amorfsetest faasidest (Canfield *et al.*, 1992). Seevastu HCl meetod ei anna mingisugust informatsiooni Fe karbonaatide ja/või oksiidide vahekorra kohta (Poulton ja Canfield, 2005).

Kumbki meetod ei lahusta püriitset rauda ega mittereaktiivset rauda (Tabel 4) (Poulton ja Canfield, 2005). Lisaks selgus uurimustöö käigus, et HCl meetodi puhul esineb (Stookey, 1970) metoodikas puuduseid. Rauarikastes proovides ei jõua raud 1 minuti jooksul täielikult reageerida konsentreeritud HCl-iga (Sidhu *et al.*, 1981). Antud töös andis tulemusi rauarikaste proovide hoidmine 28h HCl-is. Selle tuginedes tuleks kriitiliselt hinnata HCl tulemusi proovides, kus raua sisaldus on üle $\sim 7,5$ wt%.

Lisaks tekitab probleeme ka asjaolu, et diageneesi käigus on mõjutatud püritiseerumise poolt reaktiivne osa rauast. On täheldatud seost püritiseerumise ja sügavuse kasvamisega. Võimalik, et mõlemad meetodid eraldavad faase, mis on seotud vähem reaktiivsete silikaatidega (Roychoudhury *et al.*, 2003). Lisaks asjalolu, et HCl meetod lahustab üles nii amorfse ja kristalse oksiidse raua, mis on H_2S suhtes reaktiivsed varajase diageneesilises käigus, kui ka märgatava koguse silikaatsete faasidega seotud rauda, mis ei reageeri H_2S -iga (Canfield *et al.*,

1992). Selle tulemusena võivad selle meetodiga määratud püriitse raua ja sealhulgas DOP väärtused olla suuremad tegelikkusest.

Samas HCl-iga üles lahustunud halvasti reageeriv raud (Fe_{PR}) silikaatsetest mineraalidest sulfiidistub pikema aja vältel, mis on hinnanguliselt 10^6 aastat (Raiswell ja Canfield, 1996). Antud uurimuses kasutatud proovide vanus on sellest suurem, seega võiks eeldada, et HCl-iga üles lahustunud raud oli reaktiivne H_2S -iga, kuid seda pikemas ajaskaalas. Samas ei saa seda lugeda reaktiivseks rauaks ning kasutada redokstingimuste määramises, kuna see ei kirjelda tingimusi sette settimise ajal.

ADO ja HCl meetoditega eraldatud raud koos püriitse rauaga (Tabel 2) vastab reaktiivsele rauale. Püriitset rauda aga ei ole võimalik nende meetoditega eraldada, seepärast tehaksegi raua redoksindikaatorite kasutamisel eeldus, et kõik raud, mis nimetatud meetoditega üles ei lahustu, on püriitses vormis. Lisaks võib selles raua osas olla ka mittereaktiivset rauda (Fe_{U}) ja osa halvasti reageerivat rauda, mida HCl meetodiga ei ole võimalik eraldada. Metoodika eripärale tuginedes kasutatakse antud uurimustöös raua redoksindikaatoritena vaid $\text{Fe}_{\text{T}}/\text{Al}$ ja DOP väärtusi, sest ülejäänud kõrge reaktiivsusega raua redoksindikaatorite uurimiseks oleks vaja määrata püriitse raua täpset osakaalu, mida ADO ega HCl meetodid ei võimalda, ja see muudaks redoksindikaatorite tulemused ebausaldusväärseks.

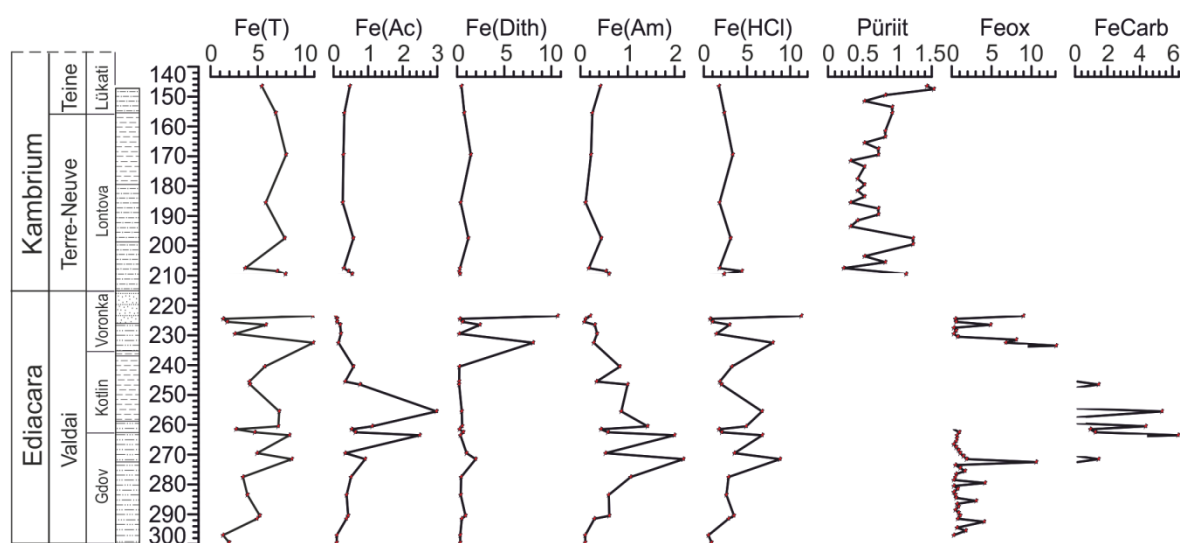
Mineraloogia ja ADO tulemuste võrdlus näitab selget korrelatsiooni, millele tuginedes võib väita, et ADO erinevate etappidega eraldatud reaktiivse raua hulk vastab raua erinevate mineraalsete faaside levikule (Tabel 2, Joonis 6). See kinnitab, et ADO erinevad etapid eraldavad raua vaid kindlast faasist. Samas näitavad ADO tulemused, et osa rauda (enamasti alla 1%) pärineb magnetiidist, kuid need tulemused ei kajastu XRD raua faasides. See tuleneb madalatest magnetiidi sisaldustest (alla XRD määramispiiri).

Mõlema meetodiga üles lahunenud raua kogus on ekvivalentne, mis kinnitab omakorda Fe_{U} mitte üles lahustumist (Poulton ja Canfield, 2005).

Tabel 4. ADO ja HCl meetodite võrdlus.

Kõrge reaktiivsus või juba reageerinud Fe	Kergelt reaktiivne pikas ajaskaalas Fe		Mittereaktiivne Fe
Kõrge reaktiivsusega raud	Halvasti reageeriv raud		Mittereaktiivne raud
Püriitne Fe	HCl Fe	–	–
	ADO Fe	–	–
Kogu raud (määrtatud ICP või XRF)			

Redokstingimuste hindamisel, kasutades jälgmetalle, on oluline meeles pidada asjaolu, et tulemused võivad peegeldada hoopis post-sedimentatsioonilisi sündmusi nagu „*oxygen burndown*“ ehk hapniku tungimine settesse, mis võib mõjutada oluliselt redokstingimuste määramist (Wilson *et al.* 1985; Thomson *et al.*, 1995).



Joonis 6. Rauda eraldamise ja mineraloogia tulemuste võrdlus. (Vt: Litotulba legend joonis 2 all).

4.2. Sideriidi geokeemia

Siideriit tekib tüüpiliselt kahes geokeemilises keskkonnas – suboksilises ehk kergelt redutseerivas keskkonnas ja metanogeenilises ehk tugevalt redutseerivas keskkonnas (Bruno *et al.*, 1992; Parkhurst *et al.*, 1990). Merelises keskkonnas on sideriidi tekkimiseks eelistatud suboksilised tingimused, kus on võrdlemisi madal orgaanika sisaldus ja settimise kiirus (Berner, 1981; Coleman, 1985). Lisaks võib sideriit tekkida kaldalähedastes ja/või tõusumõõna piirkonnas, kus vahelduvad oksilised ja anoksilised tingimused (Coleman, 1985).

Sideriiti saab kasutada redokstingimuste hindamisel ainult juhul, kui sideriit on tekkinud sette moodustumise ajal. Samas võib olla sideriit tekkinud hiljem diogeneetiliste või hüdrotermaalsete protsesside käigus (Coleman, 1985), mis muudab sideriidi kasutamise, teadmata mineraali tekke päritolu, problemaatiliseks. Üldjuhul on hüdrotermaalne ja diogeneetiline sideriit keemiliselt koostiselt suhteliselt puhtad, koosnedes ainult FeCO_3 -st, samas merelist päritolui sideriidi koostis on alati varieeruv, kus Mg asendab Fe kristallvõres (Mozley, 1989).

Vaikla 24 puuraugus on sideriidi rikas intervall 235,5–272,5 m (Lisa 1 ja Joonis 2), kus sisaldused jäävad vahemikku 0,4–6,2 wt% (Lisa 1, Joonis 2.). Siinkohal võib eeldada, et antud intervallis valitsesid sette tekkimise ajal kergelt redutseerivad või tugevalt redutseerivad tingimused. Kuna sideriidi päritolu ei ole määratud, siis ei saa ainult sideriidi tulemustele tuginedes uuritud läbilõike redokstingimusi taastada.

4.3. Rauda redoksindikaatorid

Vanad kivimid salvestavad kunagisi ookeanis-atmosfääris toimunud redokstingimusi. Üheks olulisemaks ja levinumaks redoksindikaatoriks on raud. Rauda sattumine keskkonda võib olla hüdrotermaalne, diogeneetiline või klastilise voolu tulem. Raud võib mattuda või eralduda Fe-oksiidsete faasidena, rauda kandvate karbonaatidena, suhteliselt mitte-reaktiivsete silikaatsete faasidena, mis sageli kantakse süsteemi detriitses vormis, või püriidi (FeS_2) moodustajana, mis kasutab sulfiitse reduktsiooni tulemusel vabanenud sulfiidi. Sulfiid satub ookeani peamiselt kontinentaalse murenemise tulemusel, milleks on vajalik hapnikuringe

olemasolu maismaal, kusjuures sulfaadi eraldumine ja raua eemaldamine püriitse rauana sõltub ookeani-atmosfääri redokstingimustest (Reinhart *et al.*, 2012). Raua sisaldused on efektiivsed mitte-orgaanilised indikaatorid oksiliste, anoksiliste ja euksiiniliste settimistingimuste hindamiseks (Reinhard *et al.*, 2012).

DOP

Püritiseerumise aste (DOP) on üks kõige levinumaid paleo-redokstingimuste taastamiseks kasutatavaid indikaatoreid. DOP väärtused näitavad kui suur osa reaktiivsest rauast on püriitses vormis. Kuigi meetod on laialt levinud, esineb siingi terve rida puuduseid.

Esiteks on probleemid DOP arvutamisega (tulenevad HCl ja ADO meetodite iseärasustest), mida juba mainiti arutelu alguses. Teiseks probleemiks on metamorfismi käigus toimuvad mineraloogilised muutused, mis võivad muuta Fe_{HR} interpreteerimise keeruliseks. Metamorfismi käigus muutuvad reaktiivsed primaarsed Fe sisaldavad mineraalid nagu $FeCO_3$ või Fe_2O_3 halva reaktiivsusega Fe sisaldavateks silikaatseteks mineraalideks, mida pole osaliselt ja/või täielikult võimalik eraldada. See omakorda mõjutab DOP tulemusi (Reinhard *et al.*, 2012). Raiswell *et al.*, (1988) kohaselt viitavad DOP väärtused $<0,46$ aeroobsetele süvavee tingimustele, 0,46 kuni 0,75 näitab piiratud või suboksilise tingimusi ja üle 0,75 viitab eukliinistele tingimustele.

Antud töö tulemuste põhjal on uuritud profiili Kambriumi sette kivimites DOP väärtused ADO meetodiga 0,73–0,88, mis viitab aeroobse ja suboksilise keskkonna piiritingimustele, HCl meetodiga 0,62–0,72, mis paigutab proovid pigem suboksilisse tekkekeskkonda (Tabel 3, Joonised 5 ja 6).

Ediacara kivimites on DOP väärtused profiili alumises osas alates 275 meetrist ADO meetodiga $\sim 0,75 \pm 0,05$, mis paigutab antud vahemiku anoksilise ja suboksilise piirile, kuid HCl meetodiga pigem suboksilistesse tingimustesse. Vahemik 262–275 m on mõlema meetodi puhul pigem oksiline: väärtused jäävad alla 0,46. Ediacara ülemisest piirist kuni 262 m on DOP väärtused mõlema meetodi puhul vahemikus 0,46 kuni 0,75, omades üksikuid väljahüppeid alla 0,46, mis viitavad järjekordselt suboksilise ja oksilise keskkonna piiri alale (Tabel 3, Joonised 5 ja 6).

Fe_T/Al

Fe_T/Al suhe üle keskmise maakoore suhte, mis on ~0,5, näitab rauast rikastumist ja see on veesamba anoksia indikaator (Lyons ja Severmann, 2006; Reinhard *et al.*, 2009). Metamorfismi käigus võib raua tekkeaegne reaktiivsus muutuda, mis mõjutab Fe väljalahustumist ja muudab Fe_{HR}/Fe_T suhte madalamaks (Lyons ja Severmann, 2006).

Antud töös jäävad Fe_T/Al suhted enamjaolt alla 0,5, viidates pigem oksilistele tingimustele. Samas esinevad ka proovid, mis ületavad 0,5 piiri, viidates anoksilistele tingimustele (Joonis 5). Anoksilistele tingimustele vastab selle kohaselt Ediacara–Kambriumi piir, kus vahelduvad oksilised ja anoksilised tingimused.

4.4. Teised redoksindikaatorid

Jälgelemendid on erineva tundlikkusega redokstingimuste suhtes, seega annab nende elementide käitumine võimaluse eristada redoksgradiende settesüsteemides. (Tribovillard *et al.*, 2006).

Jälgelementide kasutamisel on oluline esmalt välistada autogeenne päritolu. Selleks kasutatakse võrdlust alumiiniumiga, mis on üks peamistest detriitse sissekande indikaatoritest. Kui elemendil on hea korrelatsioon alumiiniumiga, siis viitab see elemendi detriitsele päritolule (Piper ja Calvet, 2009; Calvert ja Pedersen, 1993) (Lisa 4). Töös kasutatud redokssensitiivsetest elementidest korreleerub Al₂O₃ suhtega vaid skandium, mille r² väärtus on >0,7 ja seega võib oletada, et skandium võib olla detriitse päritoluga. Seetõttu tuleks kriitiliselt suhtuda Sc suhtesse teiste elementidega, sest see ei pruugi peegeldada sette tekke ajal valitsenud tingimusi.

Th/U suhe

Metallid nagu uraan (U) ja toorium (Th) omavad sarnaseid geokeemilisi omadusi, välja arvatud hapnikurikates tingimustes (Rogers ja Adams, 1976; Wedepohl *et al.*, 1978; Liu *et al.*, 1984). Redokstingimuste muutused jätavad tooriumi suhteliselt puutumata ja see säilib mittelahustuva Th⁴⁺ kujul merelises keskkonnas, kuigi lahustuv U⁶⁺ on eelistatav hapnikurikas keskkonnas, kus ta tüüpiliselt seotakse karbonaadi ionidega ning moodustab

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Kui sete on tugevalt redutseerivates tingimustes, siis U^{6+} (*uranyl* karbonaat) võib redutseeruda mittemobiilseks U^{4+} . Redutseeritud uraan on UO_2 , U_3O_7 või U_3O_8 vormides (Algeo ja Tribovillard, 2009).

Th/U suhe on heaks indikaatoriks anoksiliste ja oksiliste keskkonnatingimuste hindamiseks. Normaalsetes hapnikulistes tingimustes jääb Th/U suhe merelistes kiltades üle 3.8 (Guo *et al.*, 2007). Kimuna ja Watanabe (2001) järgi on piir anoksiliste ja oksiliste tingimuste vahel kui Th/U suhe võrdub 2-ga. Th/U suhe vahemikus 0 kuni 2 viitab anoksilistele tingimustele (Wignall ja Twitchett, 1996).

Uuritud läbilõikes jäävad Th/U suhte väärtused enam üle 2, erandiks on profiili alumine osa, kus suhe on 2 lähedane või alla 2, mis viitab anoksilistele tingimustele (Joonis 5).

V/Sc suhe

Vanaadiumi rikastumine väljendub kõige paremini V/Sc suhtes, sest V ja Sc redutseeritud vormid on lahustumatud (Kimuna ja Watanabe, 2001). Kimuna ja Watanabe (2001) näitasid, et märkimisväärne vanaadiumi rikastumine toimub anoksilistes tingimustes ja peaks langema kokku proovidega kus Th/U suhe on alla 2. Negatiivse $\delta^{13}\text{C}$ anomaaliaga proovides on V/Sc suhe kõrgem, võrreldes taustaga (Kimuna ja Watanabe, 2001).

Antud töös on kõrgemad V/Sc suhted seotud sideriidi intervalliga ja Ediacara-Kambriumi piiriga. Antud proovides järgib V/Sc suhe Th/U suhte trende ja vanaadiumist rikastumine on madal, jäädes kõigis proovides alla 10, mis viitab oksilistele tingimustele (Kimuna ja Watanabe, 2001). Uuritud läbilõikes on skandiumi levik tugevasti seotud alumiiniumiga, mis viitab detriitsele päritolule ja seega ei pruugi näidata sette tekke aegseid redokstingimusi.

V/Cr

Kroomi seostatakse detriitse fraktsiooniga (Dill, 1986) ja selletõttu pole Cr redokstingimuste poolt üldiselt mõjutatud. Kuid Jones ja Manning (1994) ja Rimmer (2004) on kasutanud V/Cr suhet redokstingimuste määramiseks. Tulemused <2 markeerivad oksilisi, 2-4,25 disoksilisi ja $>4,25$ suboksilisi kuni anoksilisi tingimusi (Rimmer, 2004). Antud töös alüüsitud proovides jäävad suhte väärtused alla 2 ehk näitab, et settimine toimus oksilistes tingimustes.

Ni/Co

Ni/Co suhe annab võimaluse eristada oksilisi, disoksilisi ja suboksilisi kuni anoksilisi tingimusi, millest kõrgeid tulemusi seostatakse anoksiliste tingimustega. Ni/Co suhe <5 viitab oksilistele tingimustele, 5-7 suboksilistele ja >7 suboksilistele kuni anoksilistele tingimustele (Jones ja Manning, 1994).

Ni/Co suhe on enamikus uuritud proovides <5 , mis viitab oksilistele tingimustele. Kahes proovis Ediacara–Kambriumi piiril (R-24-207 ja R-24-208) oli see 6,9; mis langeb suboksilise keskkonna vahemikku.

Tseerium (Ce)

Normaalses merevees on anomaalselt madal Ce sisaldus, sest see on ainuke REE, mida saab lihtsalt oksüdeerida mittelahustuvasse 4+ valentstasemele. Merevees sadestuvad mineraalid nagu karbonaadid, fosfaadid, ränikivimid võivad säilitada tekkeaegse merevee Ce sisaldused oksilistes tingimustes (Holser, 1997; Shields ja Stille, 2001). Keskmisele PAAS-ile kesendatud $Ce/Ce^* = 0,8$ suhe on piir oksilise ja anoksilise keskkonna vahel, kus väiksemad väärtused markeerivad oksilisi tingimusi (Wright *et al.*, 1987). Uuritud proovides jääb Ce/Ce^* väärtused vahemikku 0,84–1,27, enamjaolt 0,9 ja 1 vahele, mis viitab pigem anoksilisele/suboksilisele keskkonnale.

Ütrium (Y, Ho ja Y/Ho)

Ütriumile on omane vastupidine käitumine võrreldes tseeriumiga sarnastes redokstingimustes. Kuna Y ja Ho reaktiivsus on seotud metallide oksiididega, siis väheneb lahustunud merevee Y/Ho suhe suboksilistes ja anoksilistes veekeskkondades, mida põhjustab Ho rikastumine Y suhtes kui Mn-Fe rikkad mineraalid lahustuvad (Bau *et al.*, 1997). PAAS-is (*Post-Archean average Australian shale*) on Y/Ho suhe ~ 27 , millest kõrgemad väärtused näitavad oksilisi tingimusi (Bau *et al.*, 1997). Uuritud proovides jääb antud suhe vahemikku 25,93 - 30,23, millest saab järeldada, et PAAS-i suhtes pole erilist rikastumist toimunud. See aga näitab rohkem sub-oksiliste/anoksiliste ja oksiliste tingimuste varieerumist. Valdavalt on läbilõikes Y/Ho väärtused kõrgemad kui 27, mis viitab oksilisele settimisele. Alla 27 jääb see Ediacara–Kambriumi piiril, paaris proovis Kotlini keskel ja mõnes proovis Gdovi kõige alumises osas.

Kokkuvõte

Proterosoikumi – Fanerosoikumi üleminekuperiood markeerib ühte murrangulist perioodi Maa ajaloos, mille vältel toimus Maa atmosfääri hapnikuga rikastumine, muutused bioloogilises mitmekesisuses, superkontinent Rodinia lagunemine, mitmed globaalsed jääajad ja suureamplituudilised häired süsinikuringes.

Töös analüüsiti Vaikla 24 puursüdamiku Ediacara-Kambriumi settekivimite redokssensitiivseid elemente ja nende suhteid. DOP (nii ADO kui HCl meetodiga) tulemuste põhjal valdasid uuritud läbilõike Ediacara osas madala hapnikuga suboksilised tingimused, kuid antud intervallis esineb hapniku rikkamaid oksilisi lõike. Profiili alumises osas ehk viimased 10 m on valitsenud sette tekkimise ajal suboksilised-anoksilised tingimused. DOP andmete põhjal on Kambriumi alumises osas valitsenud suboksilise ja anoksiliste tingimuste piiripealsed tingimused. Ediacara suboksilistele ja anoksilistele tingimustele viitab ka sideriidi intervalli esinemine läbilõikes, Ce/Ce^* ja Th/U suhe. Y/Ho suhe näitab PAAS-ile lähedasi tulemusi, mis viitab oksilistele ja suboksilistele tingimustele, kuid sarnaselt DOP-ile ja Th/U suhtele jääb profiili alumine osa anoksilisse tekkekeskonda. Ülejäänud töös kasutatud redoksindikaatorid V/Sc , V/Cr ja Ni/Co viitavad pigem oksilistele tingimustele. Kuid siinkohal on ilmselt tulemused mõjutatud detriitse materjali päritolu või määramispiiri lähedaste tulemuste poolt.

Tänuavaldused

Esmalt soovin tänada oma juhendajat, Peeter Somelari, nõuannete, abi ja kannatlikkuse eest. Tänan Päärn Paistet proovide prepareerimisel jagatud õpetuste ja visa ICP-MS teostamise eest. Tänan ka Jaan Aruvälja röntgendifraktsiooni teostamise eest. Suur tänud Ivo Paalitsale ja prof. Kalle Kirimäele töös kasutatud proovide eest.

Summary

Redox-sensitive elements of Ediacaran – Cambrian sediments in Baltic Basin

The Proterozoic–Fanerozoic boundary is one of the most intriguing periods with sudden changes in the atmospheric, terrestrial and marine environments, the oxygenation of Earth's atmosphere, the Shurum/Wonoka $\delta^{13}\text{C}$ deep negative excursion, the breakup of supercontinent Rodinia, the fast evolution which culminated with the “Cambrian explosion” and vast changes in the climate from global “Snowball Earth” ice ages to short term greenhouse climate. The sediments used in this work are from the Ediacaran and Cambrian period, when the big global changes took place. Baltica was located at the southern hemisphere on high latitudes near the South Pole at the time.

The main objective of this work was to analyze different redox-sensitive elements and their proxies, including DOP, Th/U, V/Sc, Ni/Co and Y/Ho, as a tool of reconstructing the redox conditions in the Baltic Basin at the time of sediment precipitation. According to DOP (degree of pyritization) the Baltic Basin during the Ediacaran was rather suboxic with some oxic intervals. The last 10 m of the section is formed under anoxic conditions. Suboxic and anoxic conditions are supported also by presence of siderite interval and Th/U ratio. The studied Cambrian sediments formed in between anoxic/suboxic conditions. The Y/Ho ratio suggests anoxic conditions in the lower part of the profile like DOP, Ce/Ce* and Th/U. However proxies such as V/Sc, V/Cr, Y/Ho and Ni/Co all indicate oxygenated almost through the entire studied cross-section. Most likely the results of Cr and Sc have partly influenced by detritic origin and Ni values are near the detection limit or below.

Kasutatud kirjandus

- Algeo, T.J. ja Maynard, J.B. 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology* 206, 289–318.
- Algeo, T.J., Morford, J. ja Cruse, A. 2012. New applications of trace metals as proxies in marine paleoenvironments, *Chemical Geology*, 324-325, 46-58.
- Algeo, T.J. ja Tribovillard, N. 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268, 211-225.
- Bau M. ja Dulski P. 1996. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman Iron-Formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, 79, 37–55.
- Bau M., Moller P. ja Dulski P. 1997. Yttrium and lanthanides in eastern Mediterranean seawater and their fractionation during redox-cycling. *Marine Chemistry*, 56, 123–131.
- Berner, R.A. 1970. Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science*, 268, 1–23.
- Berner, R.A., 1971. *Principles of chemical sedimentology*, New York:McGraw-Hill, 240 p.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments, *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, 359-365.
- Bjerrum, C. ja Canfield, D.E. 2011. Towards a quantitative understanding of the late Neoproterozoic carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, 109, 1542–1547.
- Bowring, S., Myrow, P., Landing, E., Ramezani, J. ja Grotzinger, J. 2003. Geochronological constraints on terminal Neoproterozoic events and the rise of Metazoa, EGS - AGU - EUG Joint Assembly, 13219.
- Bruno, J., Wersin, P. ja Stumm, W. 1992. On the influence of carbonate in mineral dissolution. II. The solubility of $\text{FeCO}_3(\text{s})$ at 25°C and 1 atm total pressure, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1149-1155.

- Burns, S.J. ja Matter, A. 1993. Carbon isotopic record of the latest Proterozoic from Oman. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, 86, 595–607.
- Calvert, S.E. ja Pedersen, T.F. 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67–88.
- Canfield, D.E., Poulton, S.W. ja Narbonne, G.M. 2007. Late-Neoproterozoic deep-ocean oxygenation and the rise of animal life. *Science*, 315, 92–95.
- Canfield, D.E., Raiswell, R. ja Bottrell, S.H. 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *American Journal of Science*, 292, 659–683.
- Coleman, M.L. 1985. Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: Kinetic considerations. In: Eglinton, G. *et al.*, eds., *Geochemistry of buried sediments*, London, Royal Society, 39–54.
- Curtis, C.D., 1977, Sedimentary geochemistry: Environments and processes dominated by involvement of an aqueous phase, *Royal Society of London Philosophical Transactions*, 286, 353–372.
- Curtis, C.D. ja Coleman, M.L., 1986, Controls on the precipitation of early diagenetic calcite, dolomite, and siderite concretions in complex depositional sequences. In: Gautier, D.L., ed., *Roles of organic matter in sediment diagenesis*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication 38, p. 23–33.
- Derry, L.A. 2010. On the significance of $\delta^{13}\text{C}$ correlations in ancient sediments. *Earth Planetary Science Letters*, 296, 497–501.
- Dill, H. 1986. Metallogenesis of early Paleozoic graptolite shales from the Graefenthal Horst (Northern Bavaria-Federal Republic of Germany). *Economic Geology*, 81, 889–903.
- Fedorova, N.M., Levashova, N.M., Meert, J.G., Maslov, A.V. ja Krupenin, M.T. 2014. New paleomagnetic data on Baltica based on Upper Ediacaran deposits on the Western Slope of the Middle Urals. In *Doklady Earth Sciences*, 456, 512–516.
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M. ja Summons, R.E. 2006. Oxidation of the Ediacaran Ocean. *Nature* 444, 744–747.

- Grotzinger, J.P., Fike, D.A. ja Fischer, W.W. 2011. Enigmatic origin of the largest-known carbon isotope excursion in Earth's history. *Nature Geoscience*, 4, 285–292.
- Guo, Q., Shields, G.A., Liu, C., Strauss, H., Zhu, M., Pi, D., Goldberg, T. ja Yang, X. 2007. Trace element chemostratigraphy of two Ediacaran–Cambrian successions in South China: implications for organosedimentary metal enrichment and silicification in the early Cambrian. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 254, 194–216.
- Hebert, C.L., Kaufman, A.J., Penniston-Dorland, S.C. ja Martin, A.J. 2010. Radiometric and stratigraphic constraints on terminal Ediacaran (post-Gaskiers) glaciation and metazoan evolution. *Precambrian Research*, 182, 402–412.
- Holland, H.D., 2006. The oxygenation of the atmosphere and oceans. *Philosophical transaction of the Royal Society B: Biological Sciences*, 361, 903–915.
- Holser, W.T. 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 132, 309–323.
- Iglesia Llanos, M.P., Tait, J.A., Popov V. ja Abalmassova, A. 2005. Palaeomagnetic data from Ediacaran (Vendian) sediments of the Arkhangelsk region, NW Russia: An alternative apparent polar wander path of Baltica for the Late Proterozoic-Early Palaeozoic. *Earth Planetary Science Letters*, 240, 732–747.
- Jones, B. ja Manning, D.A.C. 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, 111, 111 – 129.
- Khramov, A.N. ja Iosifidi, A.G. 2009. Paleomagnetism of the lower Ordovician and Cambrian sedimentary rocks in the Section of the Narva River Right Bank: for the construction of the Baltic Kinematic Model in the early Paleozoic. *Physics of the Solid Earth*, 45, 465–481.
- Kimura, H., ja Watanabe, Y. 2001. Oceanic anoxia at the Precambrian–Cambrian boundary. *Geology*, 29, 995–998.
- Kirs, J., Puura, V., Soesoo, A., Klein, V., Konsa, M., Koppelmaa, H., Niin, M. ja Urtson, K. 2009. The crystalline basement of Estonia: Rock complexes of the Palaeoproterozoic Orosirian and Statherian and Mesoproterozoic Calymmian periods, and regional correlations. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58, 219–228.

- Klein, R., Salminen, J. ja Mertanen, S., 2015. Baltica during the Ediacaran and Cambrian: A paleomagnetic study of Hailuoto sediments in Finland. *Precambrian Research* 267, 94-105.
- Lee, C., Love, G. D., Fischer, W. W., Grotzinger, J. P. ja Halverson, G. P. 2015. Marine organic matter cycling during the Ediacaran Shuram excursion. *Geology*, 43, 1103-1106.
- Le Guerroue, E., Allen, P. A. ja Cozzi, A. 2006a. Chemostratigraphic and sedimentological framework of the largest negative carbon isotopic excursion in Earth history: the Neoproterozoic Shuram Formation (Nafun Group, Oman). *Precambrian Research*, 146, 68–92.
- Levashova, N.M., Bazhenov, M.L., Meert, J.G., Kuznetsov, N.B., Golovanova, I.V., Danukalov, K.N. ja Fedorova, N.M. 2013. Paleogeography of Baltica in the Ediacaran: paleomagnetic and geochronological data from the clastic Zigan Formation, South Urals. *Precambrian Research*, 236, 16–30.
- Levashova, N.M., Bazhenov, M.L., Meert, J.G., Danukalov, I.V., Golovanova, N.B., Kuznetsov, K.N. ja Fedorova, N.M. 2015. Paleomagnetism of upper Ediacaran clastics from the Souths Urals: implications to paleogeography of Baltica and the opening of the Iapetus ocean. *Gondwana Research*, 28, 191 -208.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Mahaney, W.C., Kirs, J., Vircava, I. ja Kirsimäe, K. 2014. Late Neoproterozoic Baltic paleosol: intense weathering at high latitude? *Geology*, 42, 323–326.
- Liivamägi, S., Somelar, P., Vircava, I., Mahaney, W.C., Kirs, J. ja Kirsimäe, K. 2015. Petrology, mineralogy and geochemical climofunctions of the Neoproterozoic Baltic paleosol. *Precambrian Research*, 256, 170-188.
- Liu, Y., Chao, L., Li, Z., Wang, H., Chu, T. ja Zhang, J. 1984. Trace Elements Geochemistry. Science Press, Beijing, 1–548 (hiina keeles).
- Lubnina, N.V., Pisarevsky, S.A., Puchkov, V.N., Kozlov, V.L. ja Sergeeva, N.D. 2014. New paleomagnetic data from Late Neoproterozoic sedimentary successions in Southern Urals, Russia: implications for the late Neoproterozoic paleogeography of the Iapetus realm. *International Journal of Earth Sciences*, 103, 1317-1334.
- Lyons, T.W. ja Severmann, S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies: New insights from modern euxinic marine basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 5698-5722.

- Macdonald, F.A., Strauss, J.V., Sperling, E.A., Halverson, G.P., Narbonne, G.M., Johnston, D.T., Kunzmann, M., Schrag, D.P. ja Higgins, J.A. 2013. The stratigraphic relationship between the Shuram carbon isotope excursion, the oxygenation of Neoproterozoic oceans, and the first appearance of the Ediacara biota and bilaterian trace fossils in northwestern Canada. *Chemical Geology*, 362, 250-272.
- McCausland, P.J.A., Hankard, F., Van der Voo, R. ja Hall, C.M. 2011. Ediacaran paleogeography of Laurentia: paleomagnetism and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of the Baie des Moutons syenite, Quebec. *Precambrian Research*, 187, 58–78.
- Meert, J.G. 2014. Ediacaran – Early Ordovician palomagnetism of Baltica: A review. *Gondwana Research*, 25, 159-169.
- Meert, J.G., Van der Voo, R., McA Powell, C., Li, Z.X., McElhinny, M.W., Chen, Z. ja Symons, D.T.A. 1993. A plate tectonic speed limit? *Nature*, 363, 216–217.
- Mehra, O.P. ja Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 17-327.
- Melezhik, V.A., Fallick, A.E. ja Pokrovsky, B.G. 2005. Enigmatic nature of thick sedimentary carbonates depleted in ^{13}C beyond the canonical mantle value: The challenges to our understanding of the terrestrial carbon cycle. *Precambrian Research*, 137, 131-165.
- Mens, K. ja Pirrus, E. 1986. Stratigraphical characteristics and development of Vendian–Cambrian boundary beds on the East European Platform. *Geological Magazine*, 123, 357 – 360
- Mens, K. ja Pirrus, E. 1997a. Cambrian. In: Raukas, A. ja Teedumäe, A. 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*, Tallinn: Estonian Academy Publishers, 39 – 51.
- Mens, K. ja Pirrus, E. 1997b. Vendian. In: Raukas, A. ja Teedumäe, A. 1997. *Geology and Mineral Resources of Estonia*, Tallinn: Estonian Academy Publishers, 35 – 39.
- Mozley, P.S. 1989. Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite, *Geology*, 17, 704-706.
- Narbonne, G.M. 2005. The Ediacara biota: Neoproterozoic origin of animals and their ecosystems. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 33, 421- 442.

Narbonne, G.M. ja Gehling, J.G. 2003. Life after snowball : the oldest complex Ediacaran fossils, *Geology*, 31, 27-30.

Och, L.M. ja Shields-Zhou, G.A. 2012. The Neoproterozoic oxygenation event: environmental perturbations and biogeochemical cycling. *Earth-Science Reviews*, 110, 26–57.

Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C. ja Plummer, L.N. 1980. PHREEQE—A computer program for geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation, 80-96, 193.

Pierrehumbert, R.T., Abbot, D.S., Voigt, A. ja Koll, D. 2011. Climate of the Neoproterozoic. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39, 417–460.

Piper, D.Z. ja Perkins, R.B. 2004. A modern vs. Permian black shale— the hydrography, primary productivity, and water-column chemistry of deposition. *Chemical Geology*, 206, 177–197.

Piper, D. Z., ja Calvert, S. E. 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Science Reviews*, 95, 63–96.

Pirrus, E. 1992. Freshening of the Late Vendian Basin on the East European Craton. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Geology*, 41, 115 – 123.

Pirrus, E. 1970. The distribution of clay minerals of Vendian and Cambrian Deposits in East Estonia. *Proceedings of Estonian Academy of Sciences. Chemistry, Geology*, 19, 322 – 333 (vene keeles).

Pisarevsky, S.A., Murphy, J.B., Cawood, P.A. ja Collins, A.S. 2008. Late Neoproterozoic and Early Cambrian paleogeography: models and problems. In: Pankhurst, et al. (Eds.), *West Gondwana: Pre-Cenozoic Correlations Across the South Atlantic Region*, 294. Geological Society of London Special Publication, 9–31.

Popov, V., Iosifidi, A., Khramov, A., Tait, J. ja Bachtadse, V. 2002. Paleomagnetism of Upper Vendian sediments from the Winter Coast, White Sea region, Russia: Implications for the paleogeography of Baltica during Neoproterozoic times. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 107, 2315-2315.

- Popov, V.V., Khramov, A.N. ja Bachtadse, V. 2005. Palaeomagnetism, magnetic stratigraphy, and petromagnetism of the Upper Vendian sedimentary rocks in the sections of the Zolotitsa River and in the Verkhovina Hole, Winter Coast of the White Sea, Russia. *Russian Journal of Earth Sciences*, 7, 1–29.
- Poulton, S.W. ja Canfield, D.E. 2005. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates. *Chemical Geology*, 214, 209–221.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R.A. ja Anderson, T.F. 1988. Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 812–819.
- Raiswell, R. ja Canfield, D.E. 1996. Rates of reaction between silicate iron and dissolved sulfide in Peru Margin sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 2777–2787.
- Reinhard, C.T., Lyons, T.W., Rouxel, O., Asael, D., Dauphas, N. ja Kump, L.R. 2012. 7.10.4 Iron Speciation and isotope perspectives on Palaeoproterozoic water column chemistry, In: Melezhic, V.A., Prave, A.R., Hanski, E.J., Fallick, A.E., Lepland, A., Kump, L.R. ja Strauss, H. 2013. *Reading the archive of Earth's oxygenation, vol 3: Global events and the Fennoscandian Arctic Russia – Drilling Early Earth Project*, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg., 1483–1492.
- Reinhard, C.T., Raiswell, R., Scott, C., Anbar, A.D. ja Lyons, T.W. 2009. A late Archean sulfidic sea stimulated by early oxidative weathering of the continents. *Science*, 326, 713–716.
- Rimmer, S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206, 373–391.
- Riquier, L., Tribouvillard, N., Averbuch, O., Joachimski, M.M., Racki, G., Devleeschouwer, X., El Albani, A. ja Riboulleau, A. 2005. Chapter 8: Productivity and bottom water redox conditions at the Frasnian–Famennian boundary on both sides of the Eovariscan Belt: constraints from trace-element geochemistry. *Developments in Palaeontology and Stratigraphy*, 20, 199–224.

- Rogers, J.J.W. ja Adams, J.A.S. 1976. Handbook of Thorium and Uranium Geochemistry. Atomic Press, Beijing. (hiina keeles).
- Rothman, D.H., Hayes, J.M. ja Summons, R.E. 2003. Dynamics of the Neoproterozoic carbon cycle. *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.* 100, 8124–8129
- Roychoudhury, A.N., Kostka, J.E. ja Van Cappellen, P. 2003. Pyritization: A palaeoenvironmental and redox proxy reevaluated. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 57, 1183–1193.
- Rozanov, A.Y. ja Lydka, K., (eds) 1987. Palaeogeography and lithology of the Vendian and Cambrian of the western East European Platform. Warszawa, 1–114.
- Shields, G. ja Stille, P. 2001. Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: an isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chemical Geology* 175, 29–48.
- Sidhu, P.S., Gilkes, R. J., Cornell, R.M., Posner, M ja Quirk, J.P. 1981. Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids. *Clays and Clay Minerals*, 29, 269–276.
- Smethurst, M.A., Khramov, A.N. ja Pisarevsky, S. 1998. Palaeomagnetism of the Lower Ordovician Orthoceras Limestone St. Petersburg, and a revised drift history for Baltica in the early Palaeozoic. *Geophysical Journal International*, 133, 44–56.
- Soil Survey Staff 1992. Soil Survey Laboratory Methods Manual. USDA-SCS Soil Surv. Invest. Rep. no. 42, US Government Printing Office, Washington, DC.
- Spence, G.H., Le Heron, D.P. ja Fairchild, J.J. 2016. Sedimentological perspectives on climatic, atmospheric and environmental change in the Neoproterozoic Era. *Sedimentology*, 63, 253–306.
- Stookey, L.L. 1970. Ferrozine – a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*, 42, 779–781.
- Taylor, J.C. 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder diffraction*, 6, 2–9.

Taylor, S.R. ja McLennan, S.M. 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. ja Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.

Thomson, J., Higgs, N.C., Wilson, T.R.S., Croudace, I.W., De Lange, G.J. ja Van Santvoort, P.J.M. 1995. Redistribution and geochemical behaviour of redox- sensitive elements around S1, the most recent eastern Mediterranean sapropel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3487-3501.

Tribovillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T. ja Riboulleau, A. 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.

Tribovillard, N., Bout-Roumazielles, V., Algeo, T., Lyons, T.W., Sinneau, T., Montero-Serrano, J.C., Riboulleau, A. ja Baudin, F. 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geology*, 254, 62-72.

Tyson, R.V. ja Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. In: Tyson, R.V., Pearson, T.H. (Eds.), *Modern and Ancient Continental Shelf Anoxia*. Special publications of Geologic Society, 1 – 24.

Walderhaug, H.J., Torsvik, T.H. ja Halvorsen, E. 2007. The Egersund dykes (SW Norway): a robust Early Ediacaran (Vendian) palaeomagnetic pole from Baltica. *Geophysical Journal International*, 168, 935–948.

Wedepohl, K.H., Correns, C.W., Shaw, D.W., Turekian, K.K. ja Zemann, J., 1978. *Handbook of Geochemistry*, 1-11. Springer-Verlag, New York.

Wignall, P.B. ja Twitchett, R.J. 1996. Oceanic anoxia and the end Permian mass extinction. *Science*, 272, 1155–1158.

Wilson, T.R.S., Thomson, J., Colley, S., Hydes, D.J. ja Higgs, N.C. 1985. Early organic diagenesis: The significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 811-822.

Wright J., Schrader H. ja Holser W. T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 631–644.

Lisa 1 – XRD mineraloogia tulemused

Tabel 1. XRD mineraloogia tulemused (wt%)

Proovi nimi	Sügavus (m)	Kvarts	Kaoliinit	K-päevakivi	Kaltsiit	Vilk	I + I-S	Anataas	Hematiit	Apatiit	Püriit	Kloriit	Götiit	Dolomiit	Ankeriit	Sideriit
R-24-140	146,5	32,90	15	7,8		13,1	22,3	0,9			1,4	5,6		0,9		
R-24-141	147,5	41,30	8,6	5,8		12,4	21,9	0,9			1,5	6,4		1,1		
R-24-143	149,5	25,30	13	7,6		15,2	31,8	1			0,8	4,7		0,6		
R-24-145	151,5	28,00	11,3	9,7		14,6	29,3	0,9			0,5	5,3				
R-24-147	153,5	26,60	5,4	11,7		16,2	31,6	0,9			0,9	5,9		0,9		
R-24-149	155,5	29,10	5	9,2		14,2	34,5	1			0,9	5,5		0,8		
R-24-155	161,5	29,50	4,2	7,4		16	34,8	1			0,8	4,8		1,4		
R-24-157	163,5	28,20	5,9	9,2		13,5	31,5	1			0,8	8,2		1,6		
R-24-159	165,5	25,90	10,5	8,2		12,4	28,5	0,8			0,5	12,1		1,1		
R-24-161	167,5	24,50	16,1	6,1		14,7	29,8	1,1			0,7	6		1		
R-24-163	169,5	24,30	15,3	5,5		11,2	38,5	0,9			0,7	3,2		0,4		
R-24-165	171,5	27,50	11,8	6,3		9,1	33,4	0,7			0,3	10,1		0,9		
R-24-167	173,5	27,00	14,6	5,8		9,3	31,2	0,7			0,5	10,4		0,5		
R-24-171	177,5	25,80	12	5,5		10,6	33,8	0,6			0,4	10,7		0,6		
R-24-173	179,5	22,50	15,2	3,5		10	36,9	0,7			0,5	10,4		0,5		
R-24-175	181,5	23,60	14,2	5,6		9,7	35	0,7			0,4	10,1		0,8		
R-24-177	183,5	23,30	13,1	5,9		10,4	33,6	0,5			0,5	12,2		0,6		
R-24-179	185,5	28,80	14,5	12,2		9,2	26,6	0,6			0,3	6,5		1,2		
R-24-181	187,5	22,20	14,7	6,2		11	33	0,6			0,7	11		0,5		
R-24-183	189,5	22,90	18,2	9,4		9,6	28,5	0,7			0,7	9,6		0,4		
R-24-185	191,5	23,50	17,7	10,5		9,8	28,5	0,7			0,4	8		0,9		
R-24-187	193,5	25,80	10	8,4	0,6	16,3	26,7	0,7			0,3	10,1		1,1		
R-24-191	197,5	18,50	14,7	3,8	0,5	21,2	28,4	0,7			1,2	9,5		1,4		
R-24-193	199,5	24,10	6,5	5,8	0,4	16,2	33,4	1			1,2	10,3		1,1		
R-24-197	203,5	26,00	7,4	8,5	0,5	17,1	29,2	0,7			0,5	9		1		
R-24-199	205,5	22,90	8	5,8	0,6	18,6	30,4	0,7			0,8	10,8		1,4		
R-24-201	207,5	49,20	8	13,9	0,4	4,7	18,1	0,5			0,2	4,9				
R-24-203	209,5	18,30	14,2	9,1		12,6	37,6	1,2			1,1	5,8				
R-24-205	222,5	51,20	28,6	1		6,1	4,8	0,9	7,4							
R-24-206	223,5	38,30	29,3	0		10,5	12,5	0,8	1,2				7,5			
R-24-207	224,5	68,90	21,6	0,2		5,2	3,8	0,5	0,2							
R-24-208	225,5	68,70	20,2	4,1		3,9	2,3	0,5	0,3							
R-24-209	226,5	58,80	22,8	1,6		7,5	3,7	0,9	1,5				3,1			
R-24-210	227,5	55,80	27,1	3,2		6,6	6,3	0,9								
R-24-211	228,5	41,70	38,4	2,9		4,2	11,1	1,4	0,3							
R-24-212	229,5	42,00	27,8	8,6		10	10,3	1,1								
R-24-213	230,5	34,50	32,1	13,5		8	10	1,5	0,5							
R-24-214	231,5	28,70	35,5	7,8		9,1	9,8	1,3	0,5				7,3			
R-24-215	232,5	28,60	32,7	5		7,2	19,3	0,7	0,4				6,1			
R-24-216	233,5	36,90	16,9	8,1		12,3	11,5	1,5					12,8			
R-24-217	234,5	31,10	21,1	3,2		10,9	31,7	0,8						1		
R-24-218	235,5	27,30	12,5	3,3		16,6	22,9	0,8				10,8		0,9		4,9
R-24-220	237,5	24,80	16	4,1		22	25,5	0,9				5,6		0,9		
R-24-221	238,5	25,70	24,2	6,3		18,1	19,6	1,7				4,5				
R-24-223	240,5	21,70	20,2	2,5		20	28,5	0,9				5,8		0,6		
R-24-224	241,5	24,30	18,1	3		13,5	26,2	0,9				13,4		0,6		
R-24-225	242,5	28,90	22,2	3,3		15,5	27,1	1		1				0,9	0,6	1,3
R-24-226	243,5	22,60	19,4	3,2		16,5	27,7	1,1				5,4		0,6	0,4	3,9
R-24-227	244,5	28,10	25,2	9,7		18,5	12,7	1,7				2,3				1,8
R-24-228	245,5	34,50	25	8,5		8	21,8	1,1				1,2		1,1		
R-24-229	246,5	46,50	19,4	8,3		6,9	21	0,9				1,2				1,3
R-24-230	247,5	34,20	23,7	8,3		6,7	26	1,1								
R-24-231	248,5	37,10	17,4	7,6		6,9	21,5	1,1				7,9				0,4
R-24-232	249,5	26,40	23,7	15,2		14,4	12,2	1,6				2,7				3,5
R-24-233	250,5	30,70	21,5	5,5		7,5	30,7	1,3				1,7				1,1
R-24-234	251,5	30,40	24,6	5,3		7,4	29,7	1,3				1,2				
R-24-235	252,5	34,10	19,5	5,6		9	27,3	1				3,4				
R-24-237	254,5	38,30	18,6	5,8		7,1	21,4	1				7,1			0,7	
R-24-238	255,5	35,30	20,8	13,5		3,8	13,5	0,7				7				5,2
R-24-240	257,5	50,30	16,3	13		8,8	7,7	1,1				2,1				0,8

Lisa 2. Kogukivimi ICP-MS keemia tulemused

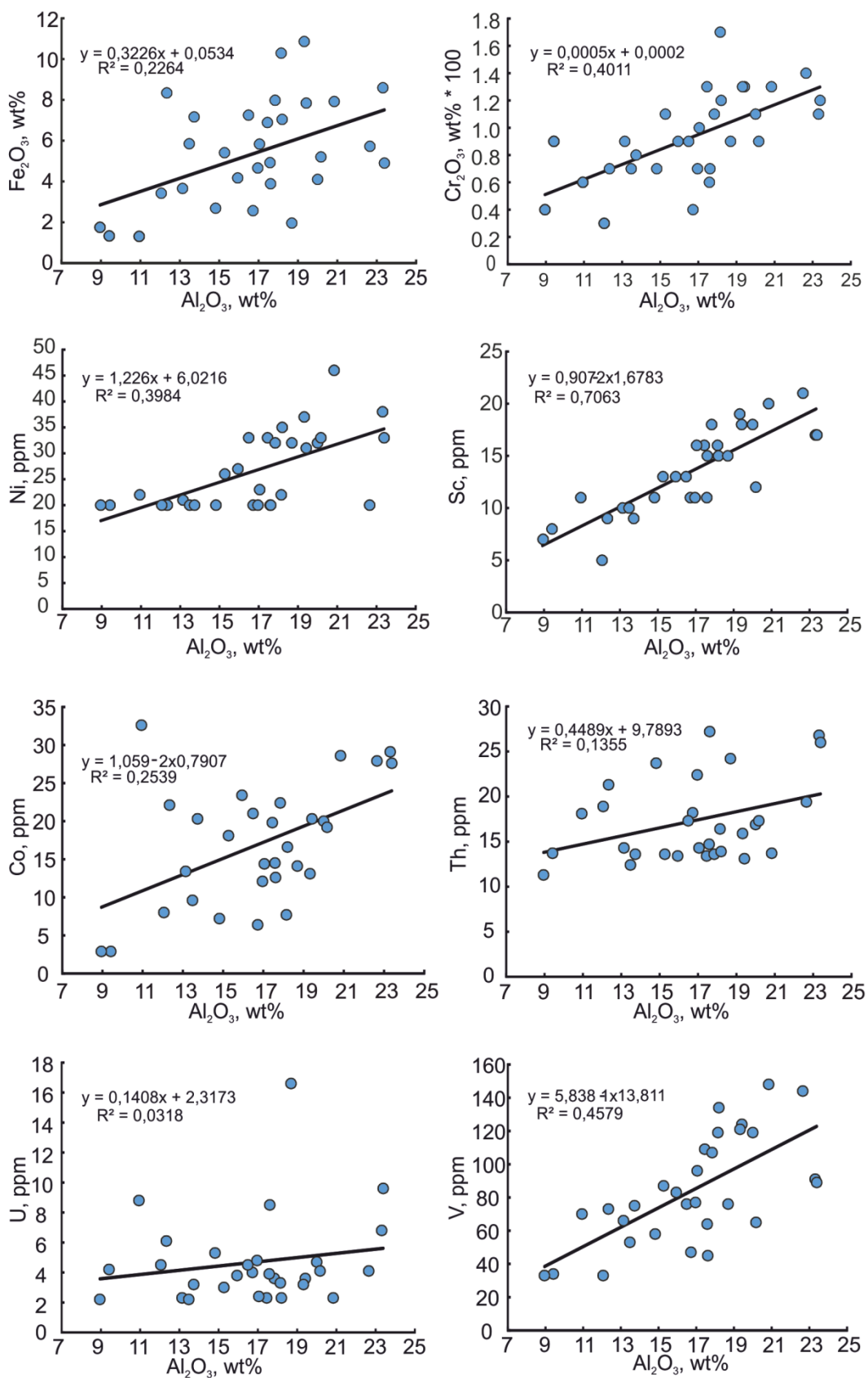
Tabel 2. Kogukovimi ICP-MS enamlevinud oksiidide tulemused (wt%)

Proovi nimi	Sügavus (m)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	Cr ₂ O ₃
R-24-141	147,5	65,20	15,27	5,41	1,87	0,52	0,14	4,88	0,83	0,06	0,03	0,011
R-24-149	155,5	60,71	17,45	6,89	2,45	0,28	0,16	6,00	0,89	0,06	0,03	0,013
R-24-163	169,5	58,40	17,84	7,98	2,50	0,32	0,16	6,09	0,82	0,07	0,03	0,011
R-24-179	185,5	61,83	17,05	5,83	2,12	0,31	0,15	6,37	0,85	0,06	0,03	0,010
R-24-191	197,5	56,41	19,42	7,84	2,45	0,26	0,18	6,06	0,82	0,05	0,04	0,013
R-24-201	207,5	71,75	13,14	3,66	1,25	0,23	0,13	5,12	0,91	0,13	0,03	0,009
R-24-202	208,5	58,78	18,20	7,04	2,25	0,25	0,15	5,54	0,89	0,08	0,04	0,012
R-24-203	209,5	54,20	20,84	7,92	2,63	0,25	0,16	5,87	0,95	0,07	0,05	0,013
R-24-206	223,5	60,06	18,15	10,29	0,61	0,07	0,09	2,64	1,10	0,05	0,02	0,017
R-24-207	224,5	82,69	9,42	1,33	0,34	0,29	0,05	1,15	0,86	0,17	<0,01	0,009
R-24-208	225,5	83,19	8,95	1,75	0,37	0,04	0,05	1,31	0,66	0,03	<0,01	0,004
R-24-209	226,5	71,91	13,48	5,85	0,65	0,05	0,06	1,79	0,87	0,03	0,02	0,007
R-24-212	229,5	69,80	16,72	2,57	0,58	0,06	0,12	3,69	0,78	0,04	0,02	0,004
R-24-215	232,5	56,06	19,32	10,86	1,15	0,24	0,13	4,48	0,90	0,19	0,02	0,013
R-24-223	240,5	55,20	22,65	5,72	1,92	0,17	0,16	4,85	0,98	0,02	0,03	0,014
R-24-228	245,5	61,92	20,00	4,10	1,40	0,12	0,15	4,63	1,01	0,03	0,02	0,011
R-24-229	246,5	67,64	15,94	4,17	1,12	0,15	0,12	4,01	0,92	0,07	0,08	0,009
R-24-238	255,5	61,72	16,49	7,25	1,12	0,11	0,12	4,19	0,92	0,05	0,33	0,009
R-24-243	260,5	66,46	13,73	7,16	0,96	0,18	0,12	3,88	0,81	0,08	0,28	0,008
R-24-244	261,5	70,76	14,82	2,69	0,65	0,07	0,14	5,17	0,87	0,05	0,05	0,007
R-24-245	262,5	64,72	16,96	4,66	0,99	0,07	0,17	5,85	0,89	0,03	0,07	0,007
R-24-246	263,5	65,49	12,34	8,34	0,81	0,16	0,16	5,05	0,81	0,07	0,33	0,007
R-24-252	269,5	63,71	17,58	4,92	0,95	0,05	0,18	6,67	0,73	0,03	0,03	0,006
R-24-254	271,5	50,03	23,31	8,59	1,51	1,47	0,16	4,63	1,01	1,01	0,04	0,011
R-24-260	277,5	73,94	12,06	3,42	0,53	0,06	0,19	5,99	0,57	0,05	0,01	0,003
R-24-266	283,5	65,03	17,61	3,89	0,95	0,06	0,18	5,97	0,98	0,04	0,02	0,007
R-24-273	290,5	59,87	20,17	5,20	1,23	0,10	0,20	5,90	0,95	0,06	0,03	0,009
R-24-274	291,5	55,23	23,39	4,90	1,42	0,13	0,16	5,47	1,23	0,08	0,03	0,012
R-24-278	297	76,37	10,94	1,31	0,44	1,78	0,11	3,48	0,95	1,22	0,02	0,006
R-24-281	299,5	66,46	18,69	1,96	0,80	0,10	0,16	4,21	1,00	0,06	0,01	0,009

Tabel 3. Kogukivimi ICP-MS jälgelementide keemia tulemused

Proovi nimi	Sügavus (m)	Ni	Sc	Ba	Be	Co	Cs	Ga	Hf	Nb	Rb	Sn	Sr	Ta	Th	U	V
R-24-141	147,5	26	13	509<1		18,1	6,6	19,2	9,2	16,0	150,7	3	74,5	1,1	13,6	3,0	87
R-24-149	155,5	33	16	586	5	19,8	8,1	21,9	5,4	17,0	182,1	3	81,9	1,2	13,4	2,3	109
R-24-163	169,5	32	18	591	1	22,4	8,2	23,3	4,8	15,3	191,2	3	100,4	1,2	13,6	3,6	107
R-24-179	185,5	23	16	783	4	14,4	7,5	21,7	6,6	17,4	191,2	3	110,9	1,0	14,3	2,4	96
R-24-191	197,5	31	18	762	3	20,3	9,0	24,4	4,6	15,5	199,3	3	92,1	1,1	13,1	3,6	124
R-24-201	207,5	21	10	782	1	13,4	3,7	12,8	11,6	17,5	118,2	2	74,7	1,2	14,3	2,3	66
R-24-202	208,5	35	15	1073	4	16,6	7,3	24,8	6,5	17,8	178,2	4	102,1	5,8	13,9	2,3	134
R-24-203	209,5	46	20	1123	9	28,6	8,3	30,0	5,3	19,4	198,6	4	108,3	1,2	13,7	2,3	148
R-24-206	223,5	22	16	616	8	7,7	6,0	29,4	8,4	24,6	99,1	3	89,8	1,8	16,4	3,3	119
R-24-207	224,5<20		8	326	1	2,9	2,2	12,2	21,6	18,0	46,8	1	44,6	1,2	13,7	4,2	34
R-24-208	225,5<20		7	297<1		2,9	2,2	11,9	13,2	14,2	53,1	2	49,6	1,1	11,3	2,2	33
R-24-209	226,5<20		10	419	1	9,6	4,8	18,5	8,8	19,4	85,8	3	51,5	1,5	12,4	2,2	53
R-24-212	229,5<20		11	674<1		6,4	6,1	22,7	16,6	26,7	169,5	5	125,7	2,2	18,2	4,0	47
R-24-215	232,5	37	19	665	1	13,1	8,0	26,2	4,8	18,4	183,9	4	101,4	1,3	15,9	3,2	121
R-24-223	240,5<20		21	692	7	27,9	10,3	30,0	4,9	20,4	199,7	5	91,0	1,5	19,4	4,1	144
R-24-228	245,5	32	18	683	3	20,0	8,3	25,6	6,3	21,8	171,2	5	92,9	1,5	16,9	4,7	119
R-24-229	246,5	27	13	614<1		23,4	5,9	19,2	6,6	20,1	139,2	3	73,3	1,3	13,4	3,8	83
R-24-238	255,5	33	13	681	4	21,0	5,0	17,0	8,6	22,8	140,9	4	109,0	1,9	17,3	4,5	76
R-24-243	260,5<20		9	640	1	20,3	4,3	18,5	9,6	19,5	144,6	3	96,4	1,7	13,6	3,2	75
R-24-244	261,5<20		11	913	4	7,2	3,8	18,7	14,0	23,3	168,4	4	127,9	1,7	23,7	5,3	58
R-24-245	262,5<20		11	1009	3	12,1	5,1	21,6	13,9	26,5	220,7	5	123,4	2,0	22,4	4,8	77
R-24-246	263,5<20		9	943<1		22,1	3,7	17,7	19,0	20,9	161,6	4	128,2	1,5	21,3	6,1	73
R-24-252	269,5<20		11	1151<1		14,5	6,0	22,2	8,5	25,5	262,3	4	138,4	1,6	14,7	3,9	64
R-24-254	271,5	38	17	863	4	29,1	6,7	35,6	10,3	29,4	220,0	6	245,2	1,9	26,8	6,8	91
R-24-260	277,5<20		5	1043	3	8,0	2,4	17,5	19,7	18,3	185,3	2	114,4	1,3	18,9	4,5	33
R-24-266	283,5<20		15	1067	3	12,6	4,3	21,5	23,8	28,4	211,6	3	139,0	2,2	27,2	8,5	45
R-24-273	290,5	33	12	983	5	19,2	5,3	30,1	9,8	27,5	235,0	4	162,1	1,9	17,3	4,1	65
R-24-274	291,5	33	17	995	8	27,6	6,5	34,6	15,5	34,1	248,0	4	176,5	2,2	26,0	9,6	89
R-24-278	297	22	11	605	3	32,6	2,8	16,7	15,6	20,6	113,6	1	136,9	1,4	18,1	8,8	70
R-24-281	299,5	32	15	806	4	14,1	4,3	21,8	16,9	20,3	168,7	2	205,6	1,4	24,2	16,6	76

Lisa 3. Kasutatud redokselementide ja Al₂O₃ suhe



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Liina Sepp (sünnikuupäev: 28.09.1992),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Redokssensitiivsed elemendid Balti basseini Ediacara–Kambriumi sette kivimites“, mille juhendaja on Peeter Somelar,
 - 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **20.05.2016.**